

UNIVERSITE DE NANCY I

**APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER
A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'AGGLOMÉRÉ LORRAIN
ET DES MÉCANISMES DE SA RÉDUCTION**

T H E S E

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par **Christian Le CORRE**

Ingénieur Civil de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines

Soutenue le 21 décembre 1973 devant la Commission d'Examen

J U R Y

Monsieur le Professeur **R. FAIVRE**, Président
Monsieur le Doyen **J. AUBRY**, Examineur
Monsieur le Professeur **A. RIST**, Examineur
Monsieur **J. ADAM-GIRONNE**, Examineur
Monsieur **C. GLEITZER**, Examineur
Monsieur **J. FOCT**, Examineur

1973

N° d'enregistrement
du Centre de Documentation du CNRS : AO 9300

UNIVERSITE DE NANCY I

**APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER
A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'AGGLOMÉRÉ LORRAIN
ET DES MÉCANISMES DE SA RÉDUCTION**

T H E S E

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par Christian Le CORRE

Ingénieur Civil de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines

Soutenue le 21 décembre 1973 devant la Commission d'Examen

J U R Y

Monsieur le Professeur **R. FAIVRE**, Président
Monsieur le Doyen **J. AUBRY**, Examineur
Monsieur le Professeur **A. RIST**, Examineur
Monsieur **J. ADAM-GIRONNE**, Examineur
Monsieur **C. GLEITZER**, Examineur
Monsieur **J. FOCT**, Examineur

1973

N° d'enregistrement
du Centre de Documentation du CNRS : AO 9300

UNIVERSITE DE LEYDE

APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE MOSSBAUER
A L'ETUDE DE LA STRUCTURE DE L'ALUMINURE LORRAIN
ET DES MECANISMES DE SA REDUCTION

PAR

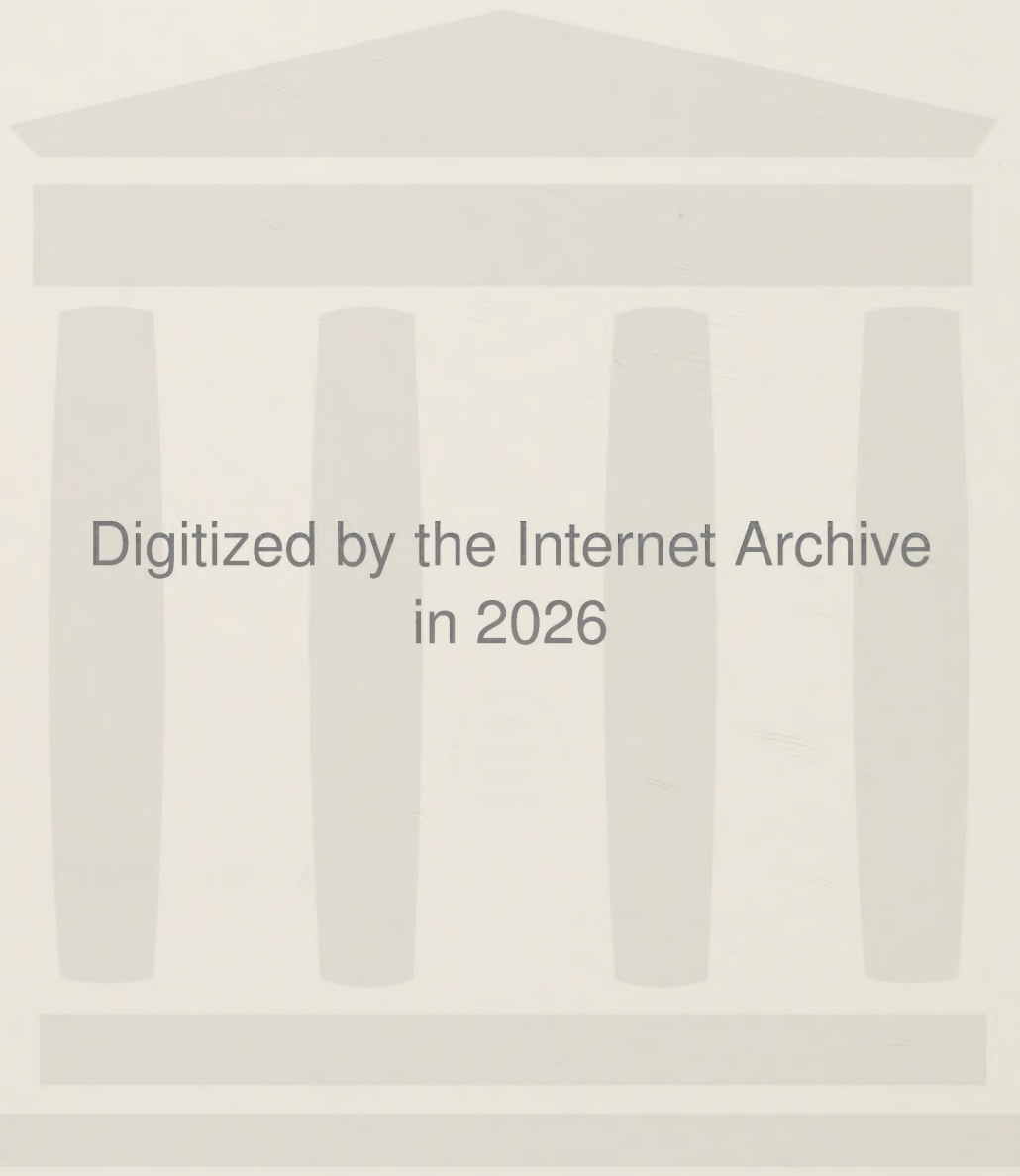
Monsieur J. J. VAN DER VEGE
Docteur en Sciences de l'Université de Leyde
Le 15 Mars 1967
Monsieur J. J. VAN DER VEGE
Docteur en Sciences de l'Université de Leyde
Le 15 Mars 1967



1967

Monsieur J. J. VAN DER VEGE
Docteur en Sciences de l'Université de Leyde
Le 15 Mars 1967
Monsieur J. J. VAN DER VEGE
Docteur en Sciences de l'Université de Leyde
Le 15 Mars 1967

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555419_0033

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Professeur, l'assurance de ma haute estime et de mon profond respect.

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Professeur, l'assurance de ma haute estime et de mon profond respect.

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Professeur, l'assurance de ma haute estime et de mon profond respect.

Je vous prie d'agréer, Monsieur le Professeur, l'assurance de ma haute estime et de mon profond respect.

A Monsieur le Professeur René FAIVRE
Directeur du Laboratoire de Métallurgie
Hommage respectueux.

AVANT - PROPOS

Nous exprimons notre profonde reconnaissance aux nombreuses personnes à qui nous devons ce travail.

Nos recherches ont été dirigées par Monsieur le Professeur René FAIVRE, Directeur du Laboratoire de Métallurgie, qui accepte maintenant de présider notre Jury. Pendant notre séjour dans son laboratoire, jamais Monsieur FAIVRE ne nous a refusé ni son aide, ni son soutien, ni ses conseils, ni ses encouragements ; nous le prions d'accepter toute notre reconnaissance.

L'orientation de notre étude doit beaucoup également à Monsieur BASSETTI que nous tenons à remercier tout particulièrement pour la clairvoyance de ses vues. C'est en effet des échanges d'idées entre Messieurs FAIVRE, BASSETTI, DRUET, GENIN et ROCQUET qu'est né le sujet de notre thèse.

Dès le début de notre étude, Monsieur DRUET nous a fait partager son expérience sur tous les problèmes relatifs à l'aggloméré. Son opinion sur les résultats acquis et les orientations qu'il a constamment indiquées ont été très fructueuses. Nous tenons vivement à remercier tous les membres du "Laboratoire de Recherches Métallurgiques de la SOLLAC" en particulier Monsieur PAOLETTI pour sa participation dans plusieurs domaines de notre étude. Monsieur KAYSER a contribué avec enthousiasme à de nombreuses campagnes de mesures.

Nous exprimons également notre vive reconnaissance à Messieurs ROCQUET et THERY ainsi qu'à Monsieur ADAM-GIRONNE qui a accepté d'examiner notre travail. Nous avons rencontré auprès d'eux la plus grande compréhension.

Par ses écrits, Monsieur le Professeur RIST nous a très souvent tracé le chemin à suivre. Nous sommes très sensible à l'honneur qu'il nous fait en acceptant de participer à notre jury.

L'aide que l'I.R.S.I.D. nous a apportée dans l'étude de la réduction à contre-courant a réclamé un travail important. Nous tenons à remercier tous ceux qui y ont participé.

Nous soulignons également le rôle qu'ont joué, au cours de nos travaux, les contacts noués avec les membres du laboratoire de Chimie Minérale du Professeur AUBRY. Messieurs GLEITZER, EVRARD et JEANNOT nous ont fait partager sans restriction l'expérience qu'ils ont acquise dans le domaine des agglomérés et des oxydes de fer. Monsieur le Doyen AUBRY et Monsieur GLEITZER, Maître de recherches au C.N.R.S., ont bien voulu être membres du Jury. Nous les en remercions très vivement.

Pour répondre aux exigences de notre étude sur la réduction, il fut nécessaire d'effectuer des mesures de porosité. Madame BASTICK nous a ouvert les portes de son laboratoire. Ses précieux conseils et l'aide efficace de Monsieur MOLLEYRE nous ont été d'une grande utilité. Monsieur BARON nous a laissé libre accès au Laboratoire de Réfractaires et Minerais.

Monsieur GANTOIS, Maître de Conférences à l'ENSMIM a mis à notre disposition aussi souvent que nécessaire la microsonde électronique au fonctionnement de laquelle nous a initié Monsieur RUSTE.

Pour la diffraction des rayons X et la diffraction électronique, Messieurs PIANELLI et MÖRNIROLI nous ont toujours apporté l'aide expérimentale et théorique qu'exige l'étude des composés complexes comme l'aggloméré lorrain.

Beaucoup de résultats expérimentaux ont été acquis au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines grâce au travail de Melle BAUER et de Messieurs DUBOIS, SCHANEN et STRICKER. Nous les remercions amicalement.

Au sein de l'équipe Mössbauer, l'aide que nous avons rencontrée n'est pas des moindres et nous remercions vivement nos collègues. Jean-Marie GENIN, Maître de Conférence à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Nancy, nous a initié à la spectrométrie Mössbauer.

Gérard LE CAER a partagé avec nous ses connaissances approfondies sur les phénomènes les plus fondamentaux de la matière.

Jacques FOCT, enfin, nous a prodigué, tout au long de notre étude, de fécondes remarques. Son appui amical et compétent nous a été très utile dans la rédaction de notre thèse.

Nous remercions les Sociétés "WENDEL-SIDELOR" et "SOLLAC" pour le soutien matériel qu'elles ont apporté à cette étude.

Par son contexte industriel et universitaire, notre travail nous a conduit à demander une aide à de nombreuses personnes. Nulle part cette aide ne nous fut refusée. Devant les oublis que nous ne manquons pas de commettre, nous prions tous ceux qui ont droit à notre gratitude de bien vouloir nous excuser.

I N T R O D U C T I O N

Pour augmenter la régularité de marche et la productivité du haut fourneau, les sidérurgistes ont cherché à améliorer la préparation de sa charge. A cette fin, l'une des techniques les plus utilisées, particulièrement en Lorraine, est l'agglomération sur grille. Elle conduit à une modification des constituants du minerai : décomposition des hydrates et des carbonates, nouvelle répartition des oxydes. Les caractéristiques physiques du matériau, comme la résistance mécanique, la porosité et la granulométrie sont également améliorées.

L'aggloméré est un matériau complexe, que ce soit du point de vue de la microstructure ou de la nature des phases. Pour le caractériser, les utilisateurs ont défini de nombreux tests. On peut citer, sans souci d'exhaustivité : la résistance mécanique à la chute, à la compression, à l'impact, à l'abrasion ; les tests de broyabilité, les mesures de masses volumiques, de porosité, de surface spécifique, la résistance au choc thermique, la réductibilité, la dégradation mécanique à chaud, le gonflement, le ramollissement, la hauteur du "pic ferrite" déterminée par rayons X.

Dans les cas les plus favorables, on a pu établir des corrélations entre les mesures précédentes et la marche du haut fourneau sans toutefois fournir une explication physique des phénomènes. Il est en effet très difficile de séparer l'influence de paramètres purement chimiques d'effets indirects, d'origine mécanique ou morphologique. De nombreux travaux ont été consacrés à la réduction des différents oxydes de fer mais les mécanismes de réduction de l'aggloméré lui-même ont été moins étudiés. Il est nécessaire de connaître la répartition et l'évolution des phases dans l'aggloméré pour décrire les mécanismes réels de sa réduction. Jusqu'à maintenant, la diffraction des rayons X a pu fournir quelques résultats dans ce domaine. Malheureusement, les limites de cette technique

pour la caractérisation des phases ont vite été atteintes. La complexité du mélange rend très délicate l'interprétation des analyses chimiques. Dans certains cas cependant, des techniques très fines de dissolution sélective et d'oxydation ménagée ont pu conduire à des résultats importants.

Grâce à la finesse de sa résolution et surtout à sa sélectivité vis-à-vis du fer, la spectrométrie Mössbauer, apparue en 1958 seulement constitue un outil puissant pour l'étude et le dosage des phases de l'aggloméré. A elle seule, elle ne peut pas fournir tous les renseignements souhaitables et l'emploi d'autres techniques, plus classiques, reste nécessaire : microscopie optique, analyse par rayons X et à la microsonde de Castaing, analyse chimique, porosimétrie ...

Après avoir exposé les principes de l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer, nous avons examiné son application à l'aggloméré brut. Nous montrons que la technique Mössbauer permet de caractériser le fer dans les différentes phases ainsi que les différents degrés d'oxydation qu'il atteint. Parallèlement à cette détermination, nous avons étudié la morphologie du produit destiné au haut fourneau. Les résultats relatifs à la réduction de l'aggloméré sont examinés dans une deuxième partie de notre mémoire.

Les observations et les mesures effectuées nous permettent alors de proposer un modèle de réduction dans les conditions réelles de fonctionnement du haut fourneau.

Pour la première fois, l'évolution quantitative des phases a pu être précisée et la spectaculaire modification de cette évolution avec la mise au mille a pu être analysée.

CHAPITRE I

PROCEDES ET TECHNIQUES D'ETUDE

Bien que de découverte relativement récente, la spectrométrie Mössbauer a rapidement conquis les laboratoires orientés vers l'étude de l'état solide. La théorie, les techniques expérimentales et les principaux résultats concernant l'effet Mössbauer ont fait l'objet de nombreux et remarquables ouvrages (1 à 9). Cependant, l'utilisation de cette méthode en vue d'étudier un problème industriel reste rare. Aussi nous permettons-nous de rappeler ici les éléments essentiels à notre étude. Nous examinerons les spectres des composés rencontrés dans cette étude et en particulier, ceux de la wüstite.

Les conditions particulières d'emploi des techniques plus connues sont brièvement évoquées à la fin de ce chapitre et les conditions d'obtention des échantillons précisées.

I - NOTIONS DE SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET CONDITIONS D'EMPLOI

L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons gamma sans recul des noyaux. Il permet d'étudier les premiers niveaux d'énergie nucléaire par l'intermédiaire des transitions induites entre eux par rayonnements électromagnétiques. Le système que l'on désire étudier est irradié par des photons gamma dont l'énergie varie faiblement autour de la valeur E_0 de l'énergie de transition. L'effet Doppler permet de modifier l'énergie de $\Delta E = E_0 \frac{v}{c}$ si v est la vitesse de déplacement de l'émetteur du rayonnement et c la vitesse de la lumière. Tant que la condition de résonance n'est pas réalisée, la probabilité de transition reste très faible ; lors du passage à la résonance, il se produit une modification détectable du taux de transition. La détermination des diverses positions

énergétiques du système se réduit alors à la mesure de la vitesse v avec laquelle on module l'énergie émise.

L'étude des niveaux d'énergie nucléaire nécessite donc :

- 1 - de caractériser complètement chaque niveau compte-tenu de toutes les interactions existantes.
- 2 - de provoquer et de détecter la résonance.
- 3 - de remonter de l'observation de la structure nucléaire aux interactions lui ayant donné naissance

1.2 - Structure des niveaux et paramètres hyperfins

Chaque niveau est caractérisé par son moment angulaire total I appelé spin nucléaire et par sa parité. Nous n'envisagerons que le cas du noyau de l'atome de fer⁵⁷. Son niveau fondamental a un spin $I = \frac{1}{2}$. Il est constitué de deux sous-niveaux confondus caractérisés par le nombre quantique magnétique nucléaire $I_z = \pm \frac{1}{2}$. Le premier niveau excité est caractérisé par un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$ constitué de 4 sous-niveaux confondus caractérisés par $I_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$.

L'énergie E_0 correspondant à la transition entre les deux niveaux vaut 14,4 KeV. Ces niveaux d'énergie sont perturbés par les interactions noyau-environnement. Il faut admettre que, dans un état énergétique donné, le noyau est une région de dimension finie porteuse de charges et de moment magnétique. Il est clair, a priori, que ces termes d'interaction comprennent des facteurs spécifiques du noyau et des facteurs spécifiques de l'environnement. Pour le noyau Fe⁵⁷, les énergies d'interaction sont de l'ordre de 10^{-8} eV alors que celle de la transition entre niveau fondamental et premier niveau excité est de 14,4 KeV.

1.2.1 Interactions électrostatiques ; déplacement isomérique ; effet quadrupolaire

L'interaction électrostatique s'écrit :

$$W_E = \int_{\text{noyau}} \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) dV_N$$

$\rho_N(\vec{r})$ est la densité de charge nucléaire au point $\vec{r}$ (origine au centre du noyau), $V(\vec{r})$ est le potentiel créé au point $\vec{r}$ par toutes les autres charges entourant le noyau. Si l'on tient compte de la faible dimension du noyau, le développement limité de $V(\vec{r})$ en série de Taylor autour de l'origine fournit :

$$W_E = V(o) \int_{\text{noyau}} \rho_N(\vec{r}) dV + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \int_0 \rho_N(\vec{r}) x_i dV \\ + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \int_0 \rho_N(\vec{r}) x_i x_j dV$$

Le premier terme vaut $Ze V(o)$. Ze est la charge totale du noyau. Il représente l'énergie électrostatique d'une charge ponctuelle Ze dans le potentiel $V(o)$. Il est indépendant de l'état d'énergie dans lequel se trouve le noyau et n'a donc pour effet que de déplacer par translation tous les niveaux de la même quantité. Il est donc inobservable au cours de transitions entre ces niveaux.

Le second terme est le produit d'une fonction paire $\rho_N(\vec{r})$ par une fonction impaire ; il est donc nul compte-tenu de la symétrie de révolution du noyau. La parité bien définie de chaque niveau entraîne que tous les termes impairs du développement sont nuls.

Le troisième terme peut être séparé en deux parties :

- a) un effet provenant de la taille du noyau : le déplacement isomérique
- b) un effet provenant de la forme du noyau : l'effet quadrupolaire

1.2.1.1 Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique entre l'état fondamental et l'état excité est fourni par l'expression suivante :

$$IS = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\Psi_{(o)}|^2$$

R représente le rayon effectif du noyau et $\frac{\delta R}{R}$ sa variation relative entre l'état excité et l'état fondamental ; pour le fer⁵⁷ $\frac{\delta R}{R}$ est négatif et de l'ordre de 10^{-3} .

$|\psi_{(o)}|^2$ représente la densité d'électrons s au noyau. Par l'intermédiaire de $|\psi_{(o)}|^2$ le déplacement isomérique est caractéristique de l'environnement électronique du noyau donnant lieu à la résonance. Ce paramètre permet de différencier par exemple le fer 2^+ , le fer 3^+ et le fer métallique. Le déplacement isomérique est d'autant plus faible que la densité d'électrons s est grande. Les densités d'électrons de coeur 1s et 2s sont peu modifiées par les liaisons chimiques. Par contre la densité d'électrons 3s est sensible par effet d'écran aux modifications de la couche 3d. La densité 4s est directement liée à la nature des liaisons chimiques.

Dans l'état trivalent, le fer a la configuration $3d^5$ alors que le fer métallique se rapproche de $3d^7 4s$. La perte de deux électrons entraîne une augmentation de la densité 3s qui n'est pas compensée par la diminution de densité liée à la perte d'un électron 4s. Il en résulte un déplacement isomérique voisin de 0,5 mm/s par rapport au fer métallique pour le composé trivalent dont le caractère ionique est le plus marqué. Cette différence de déplacement isomérique est réduite lorsque la liaison présente un caractère covalent.

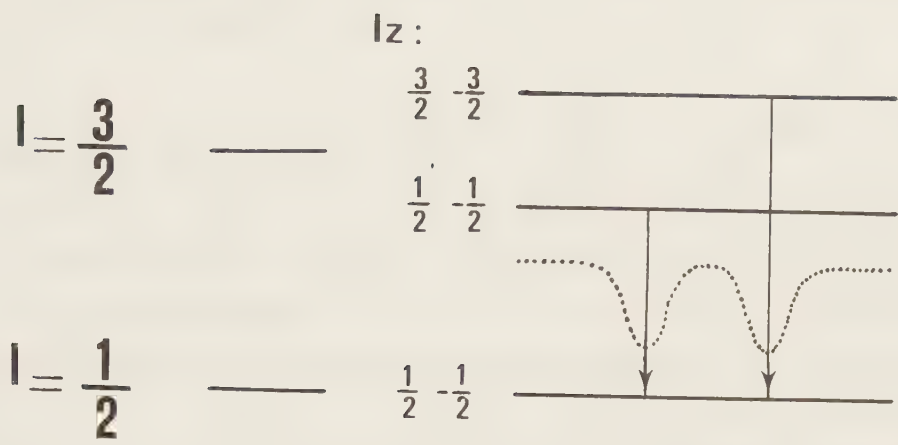
Le fer divalent a pour configuration électronique $3d^6$. L'effet d'écran plus marqué conduit à un déplacement isomérique voisin de 1,2 mm/s pour le composé divalent le plus ionique FeF_2 .

1.2.1.2 L'effet quadrupolaire

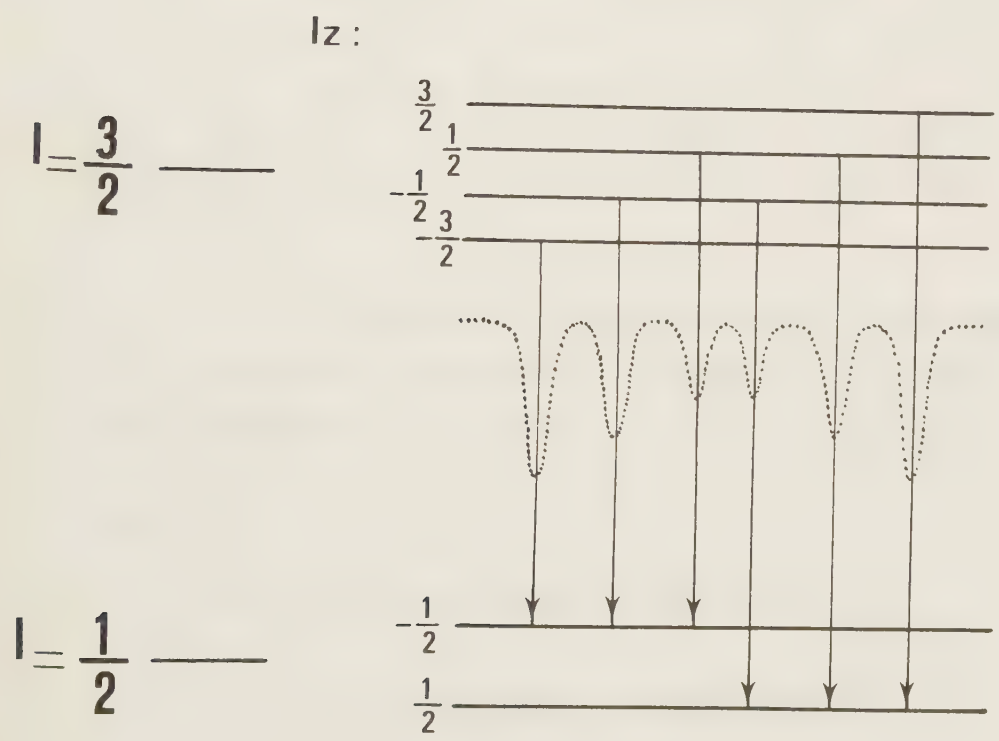
Lorsque le gradient de champ électrique est axial, l'effet quadrupolaire est fourni par l'expression suivante :

$$W_E^Q = \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 I^2 - I(I + 1)}{I(2 I - 1)}$$

Q désigne le moment quadrupolaire nucléaire. Il n'est différent de zéro que si le spin nucléaire est supérieur à $\frac{1}{2}$. Pour $I = \frac{3}{2}$ la dégénérescence est partiellement levée comme le montre la figure I_1 .



Levée de dégénérescence par le gradient de champ électrique



Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne

eq désigne la plus grande composante du tenseur gradient de champ électrique, cette grandeur n'est différente de zéro que si la symétrie du site du fer n'est pas cubique.

Les contributions au gradient de champ électrique sont d'une part celle des charges du réseau susceptible d'être calculée sur ordinateur (10), d'autre part celle des électrons de valence qui est fréquemment la plus importante. Les électrons s dont la fonction d'onde est sphérique n'ont aucune influence sur eq. Par contre l'effet quadrupolaire peut apporter d'utiles renseignements sur le remplissage des orbitales 3d et 4p (11).

Dans l'état "haut spin" les orbitales 3d du fer 3+ ont la symétrie sphérique ce qui entraîne un effet de valence nul. La contribution du réseau, essentielle dans ce cas, est inférieure à 0,5 mm/s ; elle ne varie pratiquement pas avec la température.

Pour le fer 2⁺ de configuration 3d⁶ l'électron 3d supplémentaire se place préférentiellement sur certaines orbitales lorsque la symétrie du site n'est pas cubique, il en résulte un effet quadrupolaire important, typiquement 3 mm/s à basse température. La température modifie le peuplement des orbitales et par conséquent l'effet quadrupolaire y est très sensible.

La valeur de l'effet quadrupolaire, son signe, sa variation avec la température permettent de reconnaître la nature du site (tétraédrique ou octaédrique) , de déceler une distorsion (tétragonale ou rhomboédrique), de mettre en évidence la présence de lacunes ainsi que d'éléments en substitution.

1.1.2 Interactions magnétiques - Champ interne

Le noyau possède un moment magnétique :

$$\vec{\mu} = g_I \beta_N \vec{I}$$

β_n est le magnéton nucléaire

g_I le rapport gyromagnétique de l'état considéré.

Placé dans un champ magnétique $\vec{H}$, ce moment entraîne une énergie d'interaction magnétique :

$$W_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_I \beta_n H I_z$$

Cette énergie ne dépend que de I_z , composante de I suivant H . Elle entraîne une levée de dégénérescence des sous-niveaux. On observe alors six transitions (fig. I₁) car les règles de sélection imposent :

$$\Delta I_z = I_z (\text{excité}) - I_z (\text{fondamental}) = 0, \pm 1$$

En exprimant W_m pour le niveau fondamental et le premier niveau excité en fonction de g_e et g_f , valeurs de g_I dans l'état excité et dans l'état fondamental on obtient les six énergies de transition possibles rassemblées dans le tableau suivant :

E_i	valeur
E_1	$E_0 + IS + \frac{\beta_n H}{2} (3 g_e - g_f) + \epsilon$
E_2	$E_0 + IS + \frac{\beta_n H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$
E_3	$E_0 + IS - \frac{\beta_n H}{2} (g_e + g_f) - \epsilon$
E_4	$E_0 + IS + \frac{\beta_n H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$
E_5	$E_0 + IS - \frac{\beta_n H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$
E_6	$E_0 + IS - \frac{\beta_n H}{2} (3g_e - g_f) + \epsilon$

La quantité ϵ est nulle s'il n'y a pas simultanément des interactions magnétiques et électriques. Dans le cas contraire où ces interactions se combinent, ϵ vaut :

$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

θ est l'angle entre l'axe du gradient de champ, supposé axial, et la direction du champ magnétique.

L'interaction magnétique que nous étudions est présente dans les corps ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. La mesure du champ interne fournit des informations sur l'environnement électronique du noyau. Malheureusement, ces informations sont souvent délicates à interpréter. Voici, très schématiquement, quelques caractéristiques du champ interne.

Le champ interne est en grande partie dû à l'interaction de contact de Fermi H_S des électrons s. Ce terme provient d'un non appariement des électrons et de façon indirecte, de la polarisation des orbitales s par les électrons d non appariés. Dans les composés ioniques, ce dernier effet indirect est généralement prépondérant et correspond à un champ d'environ 110 kO_e par électron d non apparié. A basse température, on peut atteindre un champ de 550 kO_e pour le fer 3^+ et 440 kO_e pour le fer 2^+ .

Il existe d'autres contributions au champ magnétique interne. Le champ orbital H_L est dû au moment magnétique orbital de l'atome. Le champ dipolaire H_D provient d'une interaction dipolaire du noyau avec le moment de spin de l'atome.

Pour un ion Fe^{3+} dans un site à symétrie cubique H_L et H_D sont nuls. Dans un environnement distordu ils sont petits.

Au contraire, pour les ions ferreux, les grandeurs de H_L et H_D peuvent être de l'ordre de H_S et le champ interne observé peut être compris entre 0 et 450 kO_e . Les composés ferreux dans lesquels l'environnement local des cations est très variable (éléments en substitution) ont une distribution de champ magnétique. Elle se combine avec la distribution de gradient

de champ électrique et on observe un étalement très important du spectre. Ce cas sera rencontré dans la magnétite, oxyde le plus abondant dans l'aggloméré. Cette magnétite contient des éléments en substitution.

Pour les métaux et alliages, l'interprétation du champ interne est plus délicate car les électrons ne sont plus localisés.

1.3 - Le spectromètre Mössbauer

1.3.1 Principe du dispositif expérimental

Schématiquement, disons que l'effet Mössbauer représente la possibilité d'observer les transitions dont nous venons de parler. Il existe une fraction f , des atomes de fer⁵⁷ qui sont capables d'émettre ou d'absorber les photons γ de manière résonnante, c'est-à-dire sans que les noyaux ne reculent. Le facteur Lamb-Mössbauer f dont le rôle est comparable à celui du facteur Debye-Waller en diffraction des rayons X est fourni par la formule suivante :

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$$

où k est le vecteur d'onde de la radiation γ considérée et $\langle x^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen des noyaux. Pour un isotope donné, ce facteur f dépend de la température et, par la rigidité du réseau cristallin, de la nature du composé contenant l'atome émetteur ou absorbeur. Dans un dosage de phase, il est donc nécessaire de mesurer le facteur f relatif à chaque phase unique puisque l'absorption résonnante est pratiquement proportionnelle au produit de la concentration de la phase considérée par le facteur f correspondant.

Les expériences que nous décrivons mettent en oeuvre des échantillons transparents aux rayons gamma qui font office d'absorbeurs. Les photons gamma incidents sont émis par une source monochromatique de Co⁵⁷ dispersé dans une matrice de Pd. Autrement dit, il n'y a qu'une seule raie d'émission parce que le Co⁵⁷ qui donne le fer⁵⁷ dans le premier état excité est dans un environnement à symétrie cubique et que le noyau n'est pas soumis à des champs magnétiques.

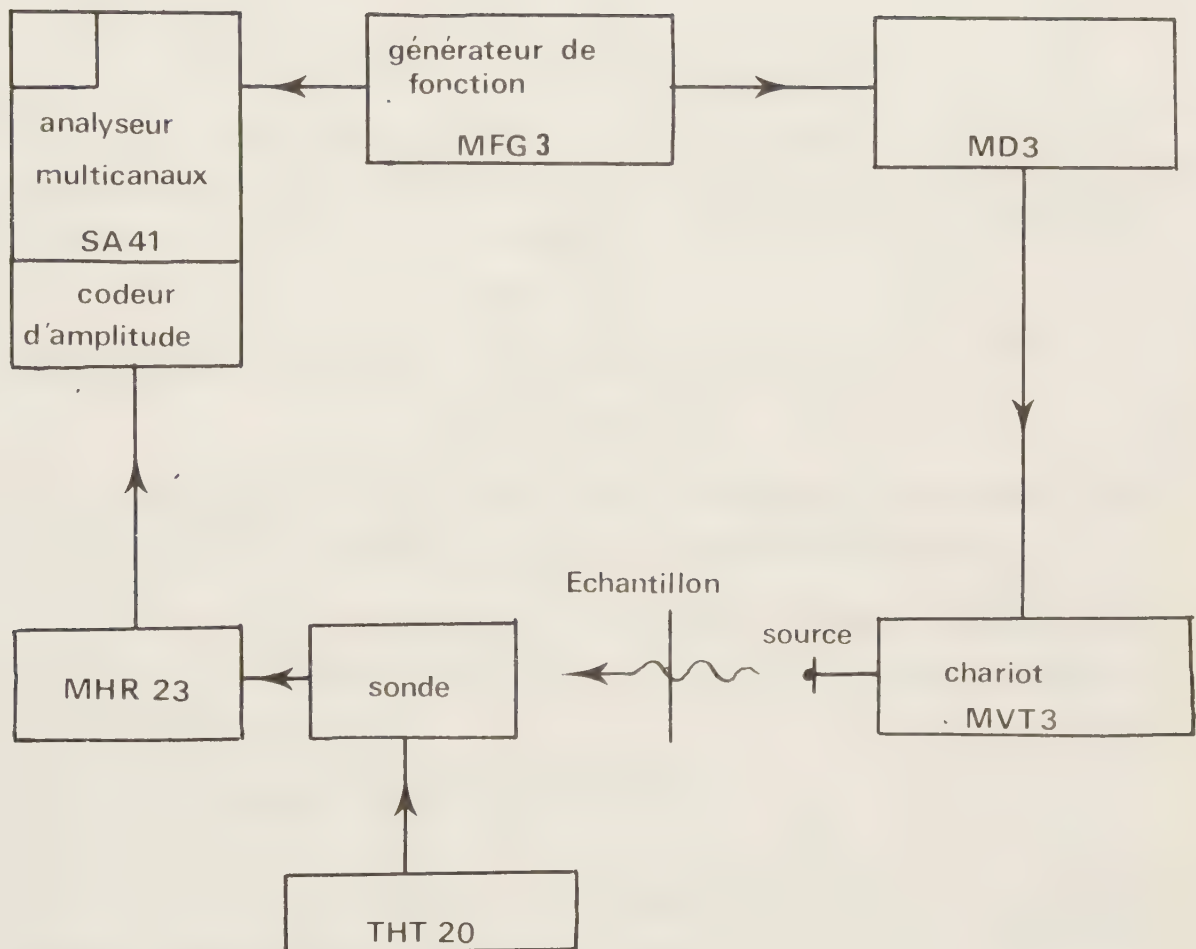


FIGURE 1.2

Schéma de l'installation de spectrométrie Mössbauer

Si nous laissons l'émetteur immobile, il émet un photon gamma dont l'énergie est :

$$E_{em} = E_o + IS_e$$

où IS_e est le déplacement isomérique relatif à la source.

Pour rattraper les différences d'énergie entre E_{em} et les diverses valeurs correspondant aux transitions dans l'absorbeur, on déplace la source à la vitesse v ce qui module l'énergie émise de la quantité :

$$\Delta E = E_o \frac{v}{c}$$

L'énergie émise vaut donc, si la source se déplace à la vitesse v

$$E_e = E_o + IS_e + \Delta E$$

Chaque fois que cette énergie est égale à l'énergie correspondant à une transition dans l'absorbeur, il y aura absorption résonnante.

Il est ainsi possible de mesurer l'énergie relative à une transition en unité de vitesse ; un millimètre par seconde correspondant à $4,8 \cdot 10^{-8}$ électron volt.

1.3.2 Description du spectromètre utilisé

Tous les éléments de l'installation sont de fabrication industrielle. Le schéma de la *figure I.2* indique les différents constituants et leur dénomination.

Voici le principe de fonctionnement de l'installation :

- En attachant à chaque incrément de vitesse un canal de stockage de l'analyseur, le générateur de fonction permet d'automatiser l'acquisition du spectre, c'est-à-dire de la fonction $N(v)$ (N : nombre de coups, v vitesse de la source). Le générateur de fonctions Mössbauer, MFG3 (Elscint), fournit à l'analyseur multicanaux, SA41 (Intertechnique) les signaux d'adresse issus d'un oscillateur à quartz convertis en signaux analogiques. La fonction $v(t)$ imposée par le générateur MFG3 suivant les modes, vitesse ou accélération constantes, est amplifiée dans l'unité de commande du chariot MD3. Le chariot MVT3, de type haut-parleur, est constitué d'une bobine motrice qui commande le déplacement d'un noyau mobile dont les extrémités sont susceptibles de recevoir des sources radioactives.

Pour garantir la linéarité du déplacement à 0,5 % près, une bobine de contrôle permet d'asservir l'amplificateur de puissance (MD3). Les limites de course du noyau mobile sont repérées par des cellules photoélectriques.

Afin de réduire la durée des expériences, l'installation est équipée d'un dispositif de comptage rapide (500.000 Hz) MHR 23 et d'une sonde Harshaw à cristal de NaI. Le dispositif de comptage comporte un amplificateur et un analyseur monocanal relié au codeur d'amplitude permettant de sélectionner les radiations voisines de 14,4 Kev correspondant à la transition Mössbauer utilisée.

La source (≤ 20 millicuries) est constituée de ⁵⁷Co dilué dans du palladium.

I.3.3 Mode opératoire et exploitation des résultats

Tous nos spectres ont été effectués dans le mode accélération constante. La distance moyenne source-compteur, variable avec la vitesse, entraîne un niveau de comptage non résonnant qui n'est pas plat et qui doit faire l'objet d'une correction dite correction de parabole. Pour effectuer cette correction numérique avec suffisamment de précision directement sur le spectre, il est nécessaire de choisir des gammes de vitesse assez étendues : - 15, + 15 mm/s pour les échantillons tels que la magnétite pour lesquels le champ atteint ou dépasse 500 KO_e. Compte-tenu de la complexité de la plupart des spectres étudiés, nous avons utilisé les 400 canaux de l'analyseur afin d'améliorer la définition.

Pour utiliser pleinement la précision de l'appareillage, le niveau de comptage moyen est compris entre $5 \cdot 10^5$ et 10^6 ce qui correspond à une durée d'acquisition comprise entre 4 et 12 heures suivant l'état de vieillissement de la source, l'épaisseur de l'échantillon et l'importance des écrans thermiques.

Le dépouillement numérique des spectres est fondé sur la minimisation de la somme des carrés des écarts entre un ensemble de profils théoriques (lorentziens) et le spectre expérimental.

Le programme de calcul écrit par Le Caer (12) est exploité sur des ordinateurs IBM 360 CII 10070 et CDC 6400.

Pour un spectre de NP pics, la somme des carrés des écarts entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est une fonction de 3 NP inconnues : position, amplitude et largeur des pics. Pour minimiser cette fonction, nous partons d'une solution initiale choisie a priori aussi proche que possible de l'optimum. A l'optimum, les dérivées partielles par rapport à chaque inconnue sont nulles ce qui conduit à un système de 3 NP équations à 3 NP inconnues qui permet de déterminer les 3 NP inconnues. On recommence en choisissant comme position initiale les valeurs trouvées. En général 3 ou 4 itérations suffisent pour obtenir une solution satisfaisante (amélioration faible de la somme des carrés entre les deux dernières itérations). Le programme utilisé permet d'imposer des contraintes sur différents pics en particulier l'égalité des largeurs et des amplitudes des pics symétriques ce qui permet de séparer des pics très voisins.

L'étalonnage des vitesses est toujours effectué par référence au fer métal. D'après P.A. Flinn (13), les écarts entre les pics extrêmes, moyens et centraux sont respectivement de : 10,627 ; 6,156 et 1,679 mm/s.

L'origine des vitesses correspond au centre du spectre du fer α .

Dans la représentation des spectres, la courbe continue correspond à la somme des profils calculés par l'ordinateur et les points au pourcentage d'effet expérimental relatif à chaque canal.

II - SPECTRES MOSSBAUER DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE L'AGGLOMERE

Avant d'identifier et de doser les différents constituants présents dans l'aggloméré, nous examinons les caractéristiques des spectres relatifs aux phases qui sont abondantes dans l'aggloméré ou susceptibles d'intervenir lors de sa réduction : fer, cémentite, hématite, magnétite et wüstite. Ces produits ont déjà fait l'objet de nombreuses études pour lesquelles il est inutile de fournir une bibliographie exhaustive dans le cadre de ce travail. Nous avons cependant examiné avec une attention toute particulière les spectres de la wüstite dont les interprétations sont pour le moins contestées.

2.1 - Fer α

Le spectre du fer α est représenté sur la figure I.3. Les six pics du fer sont conformes à son caractère ferromagnétique. Leur disposition symétrique correspond à un effet quadrupolaire nul en accord avec la symétrie du site du fer qui est cubique. Par convention le centre du spectre du fer α est pris comme origine des déplacements isomériques.

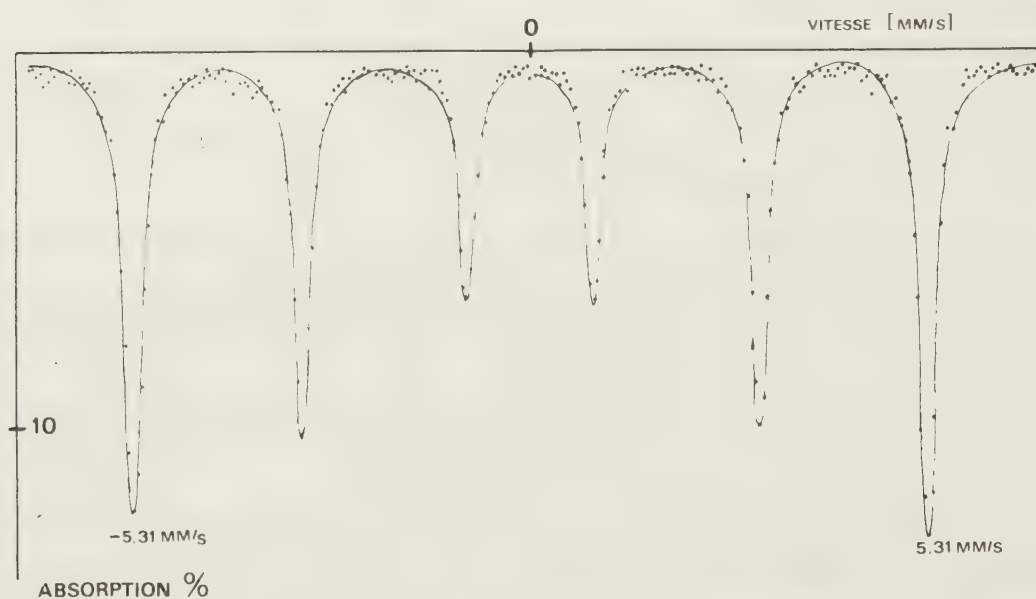


FIGURE I.3

Spectre Mössbauer du fer α

2.2 - Cémentite

De formule Fe_3C , la cémentite a une structure orthorhombique qui présente deux sites cristallographiques de fer (14 et 15) :

- Fe_{I} caractérisé par deux atomes de carbone proches voisins
- Fe_{II} caractérisé par la présence de trois interstitiels voisins. Le site est deux fois plus abondant que le précédent.

A la température ambiante, il n'apparaît cependant qu'un seul type d'environnement caractérisé par un champ $H = 208 \pm 1 \text{ KO}_e$ et un déplacement isomérique de $0,19 \pm 0,02 \text{ mm/s}$. L'effet quadrupolaire apparent est voisin de zéro (16). *Figure I.4*

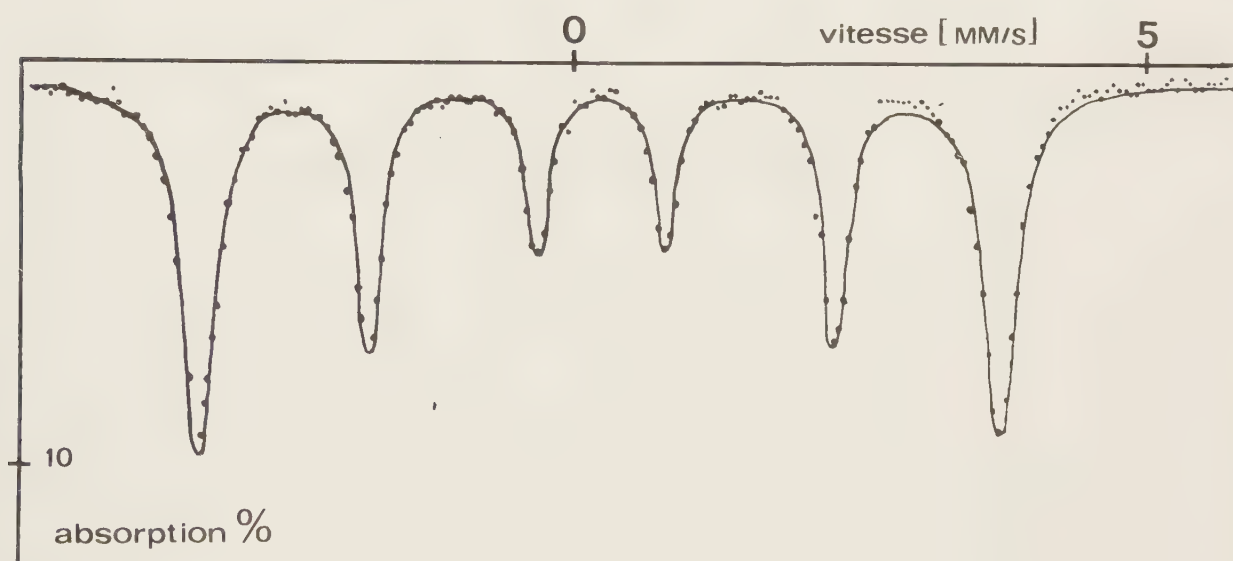


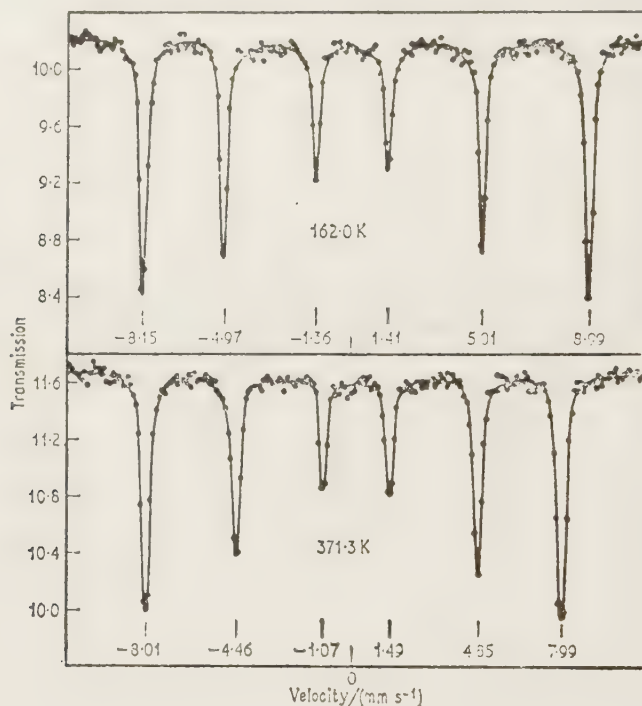
FIGURE I.4

Spectre Mössbauer de Fe_3C à température ambiante

2.3 - Hématite

La structure de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ est identique à celle du corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ (ou saphir) : un réseau hexagonal compact d'anions O^{2-} dont les sites octaédriques sont occupés aux deux tiers par des ions Fe^{3+} . Le comportement magnétique de ce composé est complexe : antiferromagnétique à basse température, il devient légèrement ferromagnétique au-dessus de la température de Morin (-13°C) à cause de l'inclinaison des spins. Au-dessus de 683°C , température de Néel, ce corps devient paramagnétique. L'analyse

par spectrométrie Mössbauer de ce composé a été faite par Van der Woude (17). Retenons la valeur du champ interne à 23°C : 520 KO_e (figure I.5) et le déplacement isomérique : 0,38 mm/s.



(d'après Van der Woude Phys. Stat. Soli. 1966 17 1012)

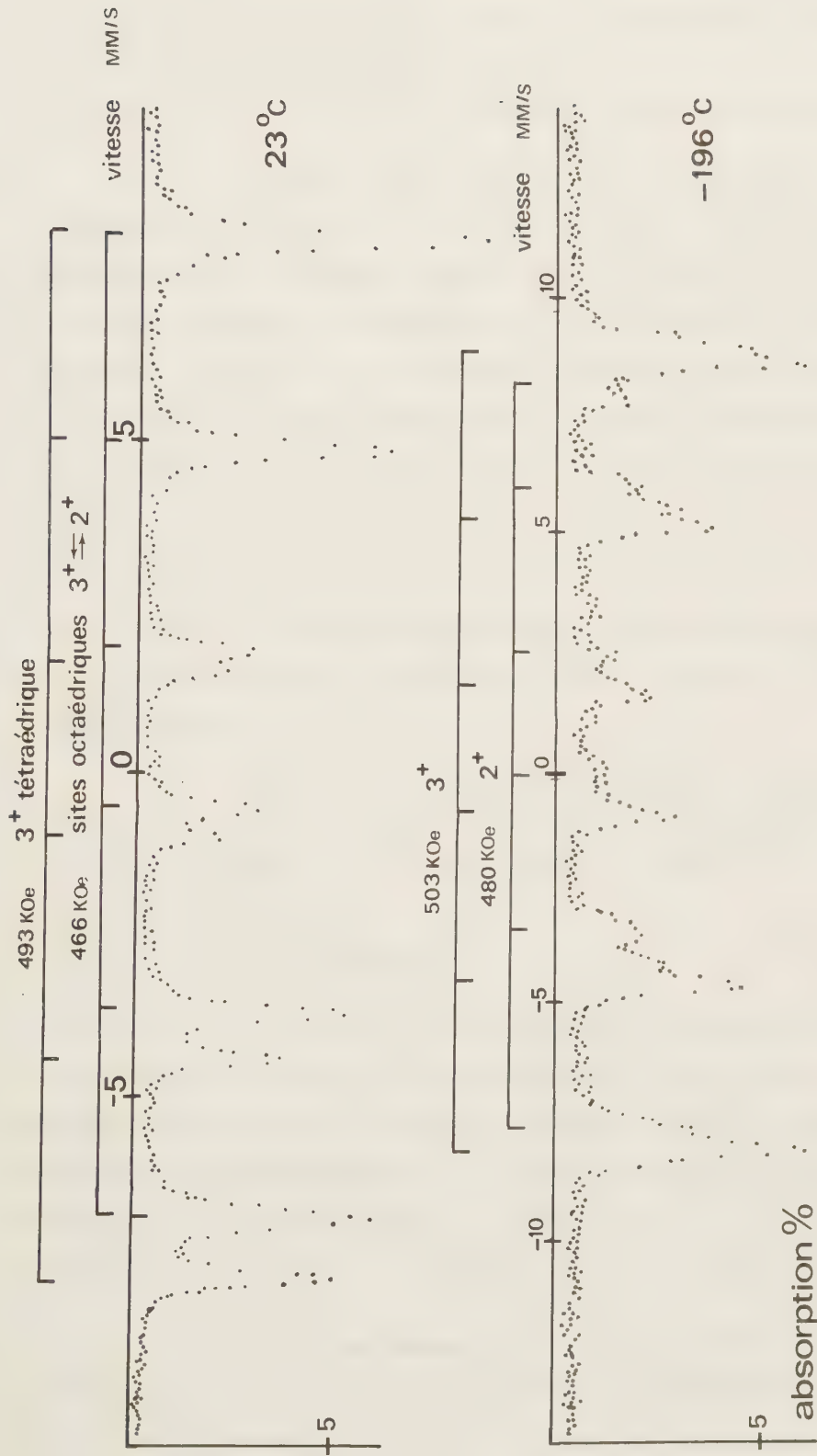
FIGURE I.5

Spectre de $Fe_2O_3\alpha$

Extrapolé à 0°K, le champ effectif vaut 544 KO_e valeur caractéristique du fer 3⁺. L'effet quadrupolaire de 0,12 mm./s à la température ambiante est dû principalement à l'effet de réseau puisque les couches 3d ont une symétrie sphérique.

2.4 - Magnétite

La magnétite Fe₃O₄ est un ferrite spinelle inverse : les sites octaédriques B sont occupés par des quantités égales de fer 2⁺ et de fer 3⁺, les sites tétraédriques sont occupés par du fer 3⁺. Ces indications sont résumées par la formule : Fe³⁺ [Fe²⁺ Fe³⁺] O₄.



Spectres Mössbauer de la magnétite au dessus et au dessous de la température de Verwey

De nombreuses propriétés physiques de la magnétite se manifestent entre 110 et 120°K. Verwey a proposé, pour interpréter ces transitions un échange électronique rapide entre les ions 2^+ et 3^+ dans les sites octaédriques au-dessus du domaine de températures de transition.

Plusieurs études de spectrométrie Mössbauer (19, 20) ont confirmé l'existence de ces sauts. A - 196°C, quand les états Fer 2^+ et Fer 3^+ sont discrets, on observe deux ensembles partiellement résolus de 6 pics. Le premier ensemble correspond au fer 3^+ et à un champ de 503 KO_e , le second au fer 2^+ et à un champ de 480 KO_e . Cette interprétation s'accorde bien avec la valeur importante de l'effet quadrupolaire due à la symétrie trigonale du site. A 23°C, au-dessus de la température de transition, on observe des champs de 493 KO_e et 466 KO_e . Ils correspondent au fer 3^+ en site tétraédrique A et au fer en site B (fer 2^+ et fer 3^+) (*figure I.6*).

Les sauts électroniques rapides sont responsables d'un spectre qui est la moyenne de toutes les configurations et on n'observe pas d'effet quadrupolaire.

On constate, à basse température, l'apparition de raies supplémentaires dont une interprétation possible est liée à l'apparition de macles multiples au-dessous de la température de Verwey (21).

2.5 - Wüstite

Au sortir de la chaîne d'agglomération, l'aggloméré lorrain ne contient que très peu de wüstite mais c'est le rôle important que joue ce composé lors de la réduction qui impose l'étude préalable que nous présentons. L'examen approfondi des spectres de FeO fournira d'utiles renseignements sur les mécanismes de réduction car la forme même du spectre est sensible aux écarts à la stoechiométrie de ce composé.

Stable au-dessus de 570°C sous pression partielle d'oxygène (22 à 25), ce composé obtenu par trempe est métastable à la température ambiante.

Le domaine de composition est étendu. L'écart à la stoechiométrie est dû à des lacunes de fer (26) comme l'ont montré des mesures combinées de paramètre et de densité.

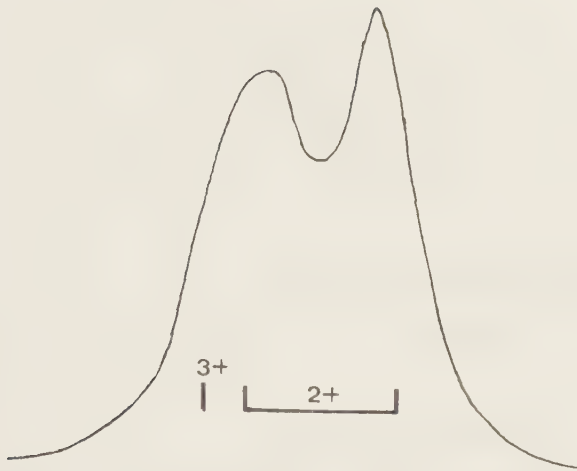
Les résultats de la diffraction des neutrons sur des produits trempés et sur des produits à l'équilibre indiquent la présence de fer trivalent en site tétraédrique (27 et 28), ce qui est confirmé par rayons X (29 et 30). Par revenu, par trempe étagée, par trempe douce, la wüstite subit des transformations de type métallurgique : la magnétite et le fer précipitent. Manenc (31) a montré qu'il existe, dans certaines conditions, des stades de préprécipitation qui précèdent l'apparition de magnétite (32). Par revenu en-dessous de 310°C, il y a précipitation d'une wüstite très riche en fer dans des échantillons dont la composition est comprise entre $\text{Fe}_{0,92}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

De nombreuses études thermodynamiques (33 et 34), des mesures de résistivité (35), de dilatométrie, des études magnétiques (36) indiquent que les défauts ponctuels de non stoechiométrie ne sont pas répartis au hasard.

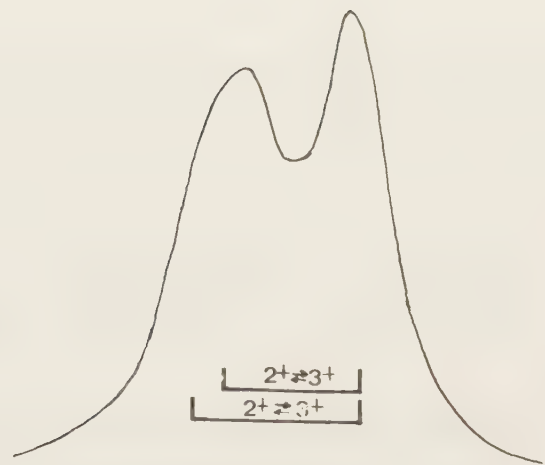
Une étude de diffraction électronique nous a conduit à proposer une surstructure pour les produits trempés à partir de 900°C sous un courant d'hélium gazeux (*Produits préparés par M.F. Jeannot au Laboratoire du Professeur J. Aubry*).

Les défauts sont répartis selon un réseau cubique à faces centrées de maille double de la maille élémentaire de type NaCl. Ces résultats n'étant pas utilisés directement dans cette étude ont été reportés dans l'annexe I.

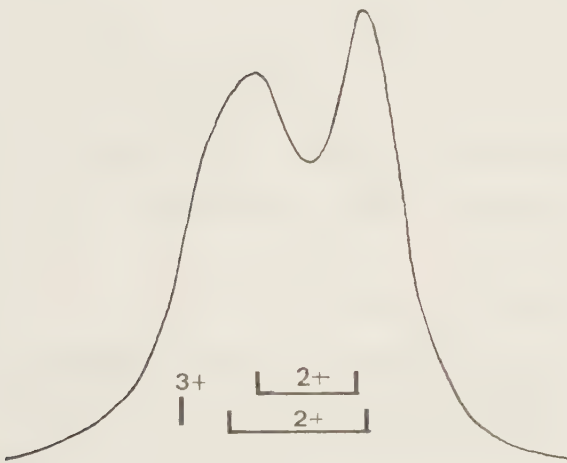
Sensible à l'environnement local des atomes, l'effet Mössbauer constitue une technique de choix pour l'étude des défauts ponctuels. Mais son utilisation est rendue délicate par la complexité et la sensibilité aux traitements thermiques de la wüstite. Nous avons effectué des spectres grâce à un four de spectrométrie Mössbauer fonctionnant sous atmosphère contrôlée sur la wüstite en équilibre à haute température. Malheureusement, il se produit un élargissement considérable des pics (40) dont la diffusion rapide des atomes de fer est responsable.



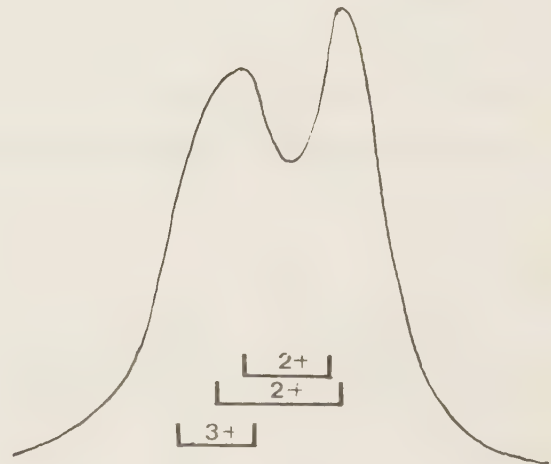
A) Shirane et al



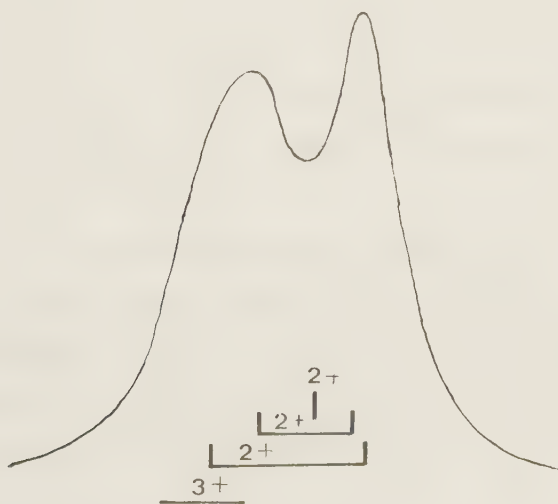
B) Elias et Linnett



C) Johnson



D) Howe et Greenwood 1247°C



E) notre interprétation 900°C

Dans cette étude nous ne présentons que des spectres effectués à la température ambiante ou au-dessous sur des produits trempés. L'interprétation de ces spectres est l'objet d'une controverse illustrée par la *figure I.7*.

Les spectres présentent un doublet dissymétrique formé de deux pics A et B. La forme même du doublet dépend de la concentration en lacunes.

Le spectre Mössbauer a d'abord été interprété par Shirane et al. (37) comme étant constitué d'un doublet dû aux ions ferreux et un pic unique dû aux ions ferriques (*figure I.7 a*). Elias et Linnett ont étudié des produits de trois compositions $\text{Fe}_{0,920}^0$; $\text{Fe}_{0,930}^0$; $\text{Fe}_{0,940}^0$ trempés depuis 800°C. Ils ont interprété leur spectre à partir de deux doublets. Un des doublets est dû à des ions ferreux et ferriques en sites octaédriques. Les caractéristiques hyperfines sont confondues à cause d'un échange électronique. L'autre doublet est attribué aux ions ferriques en sites tétraédriques et, à cause des échanges électroniques, à d'autres ions en sites octaédriques (38) (*figure I.7 b*).

Pour Johnson (39) les spectres d'échantillons de composition comprise entre $\text{Fe}_{0,935}^0$ et $\text{Fe}_{0,905}^0$ préparés à 1200°C sont formés de 5 pics : un pic unique attribué au fer trivalent et deux doublets attribués au fer divalent (*figure I.7 c*).

Howe et Greenwood (40) ont analysé les spectres de produits préparés à plusieurs températures et trempés à différentes vitesses. Ces auteurs sont en désaccord avec toutes les interprétations précédentes : pour eux le spectre correspond à trois doublets (*figure I.7 d*). Un des doublets est attribué au fer trivalent et les deux autres aux atomes de fer divalent qui se distinguent par le nombre de défauts proches voisins.

Le dépouillement proposé par Greenwood pour des produits préparés à 1247°C est satisfaisant à la fois par les paramètres Mössbauer des différents sites et par l'amplitude des pics d'absorption. Nous avons tenté de l'appliquer à nos échantillons. Nous avons étudié 6 compositions. Sur la *figure I.8*, seuls les spectres de $\text{Fe}_{0,945}^0$, $\text{Fe}_{0,925}^0$ et

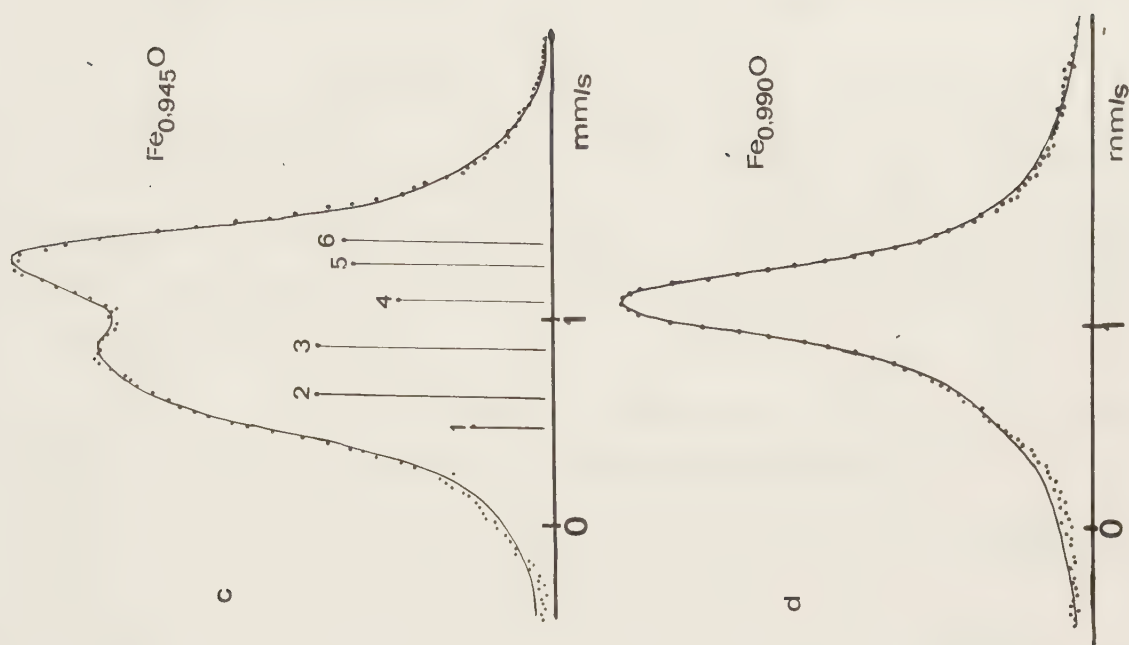
$\text{Fe}_{0,890}\text{O}$ sont représentés. Le programme de dépouillement utilisé dans le reste de cette étude ne converge pas lorsque les pics sont très proches et non contraints. Nous avons donc conçu un programme de calcul utilisant une méthode de recherche directe (42). Nous n'avons pas réussi à ajuster les spectres de façon cohérente en utilisant l'indiciage proposé par Greenwood. Comme le montre l'analyse des résultats expérimentaux, ce désaccord n'est dû qu'à la différence de température de préparation des échantillons : 1250 pour Greenwood et 900°C pour nous. Nos résultats expérimentaux sont tout à fait cohérents avec ceux d'Elias et Linnett. Cependant, l'interprétation de ces auteurs est fortement critiquée par Howe et Greenwood : si l'on peut envisager des sauts électroniques dans la magnétite, cette hypothèse est fortement improbable dans la wüstite en raison de la faible symétrie des sites.

Nous avons cherché une interprétation du spectre sans faire appel à d'hypothétiques sauts électroniques. Notre dépouillement diffère des précédents par l'introduction d'un pic isolé (N° 4) correspondant au fer 2^+ éloigné de tout défaut. Les résultats de l'ajustement numérique sont rassemblés dans le tableau suivant :

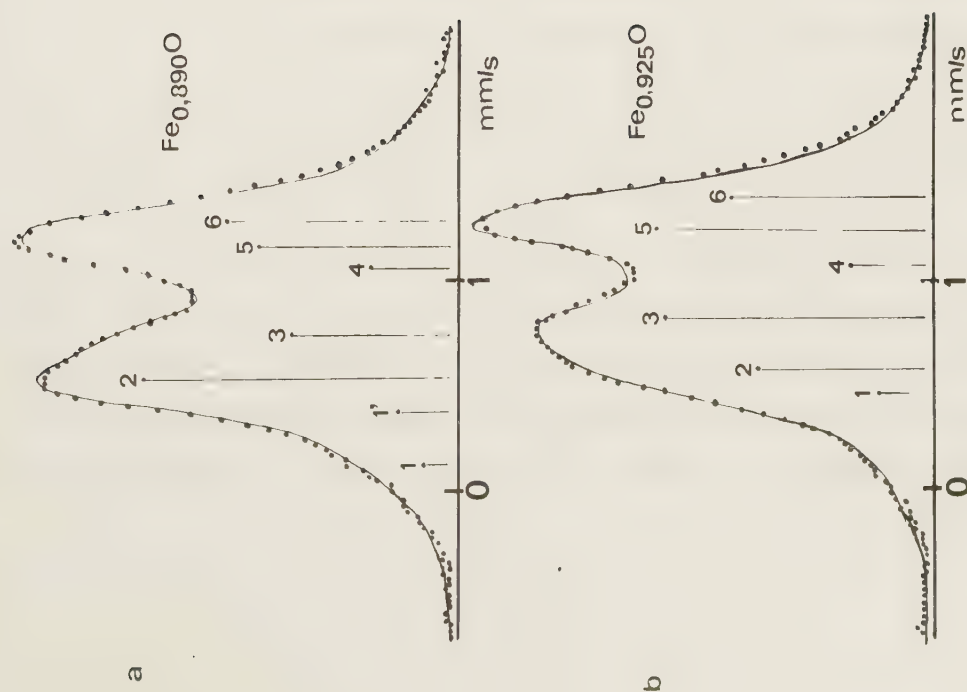


N° des pics	Position mm/s	Amplitude %	Largeur mm/s	Aire
1	0,44	0,009	0,30	0,04
2	0,54	0,036	0,35	0,19
3	0,77	0,051	0,39	0,30
4	1,06	0,016	0,34	0,08
5	1,24	0,054	0,26	0,21
6	1,40	0,037	0,29	0,17

Les doublets 2 et 6 d'une part, 3 et 5 d'autre part, sont attribués au fer 2^+ . Cependant, la détermination parfaite de pics 2 et 3 est rendue difficile par la présence de pics dus à du fer trivalent. Le pic 1 correspond aussi à du fer trivalent. La concentration de fer divalent calculée à partir de l'aire des pics : 0,84 est en parfait accord avec celle que fournit la composition $\text{Fe}_{0,925}\text{O}$.



Wüstite riche en fer obtenue par recuit 300°C, 20mn



Spectres Mössbauer de wüstite préparée à 900°C, trempée dans un jet d'hélium gazeux

Le pic d'absorption n° 4 dont la position est voisine de 1,07 mm/s correspond-il à un site de la phase wüstite ou à du protoxyde métastable ayant précipité au cours de la trempe ?

Le spectre Mössbauer de protoxyde métastable riche en fer a déjà été publié (40 et 41). Nous avons représenté sur la figure I.8 d un spectre de protoxyde obtenu par recuit à 300°C pendant 20 minutes de $\text{Fe}_{0,945}\text{O}$. Le paramètre de la maille est $4,325 \text{ \AA} \pm 0,003$ ce qui permet d'estimer la composition en extrapolant les résultats de Marion à $\text{Fe}_{0,990}\text{O}$ (25).

Plusieurs résultats expérimentaux indiquent que les échantillons n'ont pas subi de stades de préprécipitation :

- la trempe à l'hélium gazeux sur une petite quantité de poudre est extrêmement rapide.
- les raies fondamentales des clichés de Debye-Scherrer ne présentent pas d'épaulements diffus comme on peut en observer sur les produits recuits.
- on n'observe pas sur les clichés de diffraction (annexe I) de traînées de diffusion. En accord avec Herai (43), nous avons observé de telles traînées sur du protoxyde de fer refroidi lentement.
- l'aire du pic d'absorption n° 4 est importante pour tout le domaine de composition. S'il s'agissait d'une phase obtenue par précipitation, l'aire du pic correspondant ne serait très importante que pour les concentrations extrêmes (32 et 40) à vitesse de trempe donnée.

Les remarques précédentes confirment bien que le pic d'absorption situé à 1,07 mm/s correspond aux atomes de fer éloignés des défauts de stoechiométrie. L'octaèdre régulier formé par les atomes d'oxygène est presque parfaitement régulier ce qui réduit pratiquement à zéro l'effet quadrupolaire : la seule contribution vient de défauts éloignés.

Howe et Greenwood ont interprété les deux sites de fer divalent observés comme des sites ayant respectivement un et deux défauts proches. Ils peuvent être occupés par des ions trivalents ou des lacunes.

Nous pensons cependant que la présence d'un fer trivalent sur un des 12 sites cationiques premiers voisins (direction $\langle 110 \rangle$) ou sur un des 6 sites cationiques seconds proches voisins (direction $\langle 100 \rangle$) entraîne une déformation importante de l'octaèdre d'oxygène qui modifie la structure électronique de l'atome de fer divalent. D'autre part, les liaisons entre le fer 2^+ et les défauts trivalents modifient la couche 4s et peu la couche 3d, ce qui n'entraîne qu'un très faible effet quadrupolaire.

Nous interprétons les pics (2) et (6) à partir des fers divalents ayant une lacune au moins sur les 18 sites proches voisins et les pics (3) et (5) à partir du fer divalent ayant un ion trivalent proche.

L'existence, dans la wüstite préparée à 900°C , d'atomes de fer éloignés des défauts a plusieurs conséquences importantes :

- les défauts ne sont pas répartis au hasard : l'utilisation de la loi binominale permet en effet de calculer la proportion d'atomes de fer n'ayant aucun défaut proche sur les 18 sites proches voisins dans un arrangement au hasard.

On trouve pour $\text{Fe}_{0,925}\text{O}$: Probabilité (nombre de défauts = 0) = $0,756^{18} = 0,0066$. Cette proportion est très éloignée du résultat obtenu par effet Mössbauer (0,08).

- les défauts forment des amas qui sont d'autant plus importants que l'écart à la stoechiométrie est plus grand : le pic n° 4 ne diminue que très peu avec le nombre total de défauts.

- à haute température (1245°C), l'absence du pic n° 4 constatée en particulier par Greenwood montre que les défauts sont isolés. Cela est d'autant plus vrai qu'une trempe trop lente ne pourrait que favoriser une mise en amas.

Si l'incertitude des dépouillements n'a pas permis de conclure sur la nature des défauts responsables de la surstructure que nous avons constatée par diffraction électronique, l'étude que nous venons de présenter revêt une grande importance dans la suite de notre travail : la forme du spectre est associée avec la composition de la wüstite ce qui fournit un moyen commode d'estimer le potentiel réducteur dans le haut fourneau.

III - LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET L'ANALYSE DES MELANGES

L'étude par spectrométrie Mössbauer de quelques centaines de composés à base de fer conduit à penser que cette méthode deviendra un moyen d'analyse extrêmement puissant. La démonstration de ce fait est fournie de manière éclatante par le succès des analyses des composés ramenés de la lune par la mission Appollo 11 (44 à 47). De façon moins spectaculaire, l'analyse par spectrométrie Mössbauer peut et doit rendre d'incalculables services dans des études industrielles plus traditionnelles mais sans doute aussi importants que les problèmes posés par d'autres planètes.

A.H. Muir (48) a démontré que même si toutes les corrections nécessaires à la détermination des concentrations absolues sont très délicates, la concentration relative C_i d'une phase P_i est proportionnelle au quotient de l'aire des pics A_i par le facteur f_i correspondant :

$$\frac{C_i f_i}{A_i} = \text{constante}$$

L'aire A calculée par ordinateur à partir du spectre présente l'avantage d'être peu sensible au profil exact du pic et de se saturer beaucoup moins rapidement avec l'épaisseur que la largeur et l'amplitude du pic.

La levée de dégénérescence magnétique permet d'opérer dans des conditions voisines de celles de l'absorbeur mince. Pratiquement ces conditions sont réalisées avec des échantillons d'aggloméré réduits en poudre et mélangés à du nitrure de bore. La masse d'aggloméré utilisée est de 100 mg (environ 20 mg de fer par cm^2), la surface de l'échantillon étant de 2cm^2 . Le pourcentage d'effet est de l'ordre de 5 %.

Ce pourcentage d'effet rend inutile les corrections dues au recouvrement des pics. L'épaisseur effective de l'échantillon varie peu au cours de la réduction car les coefficients de Lamb-Mössbauer du fer et des oxydes sont voisins.

Nous avons déterminé des coefficients f apparents des différents oxydes dans les conditions exactes où ont été effectués les spectres de l'aggloméré en utilisant des mélanges connus d'oxydes et de fer métal.

Nous avons observé une excellente proportionnalité entre l'aire du pic et la quantité de produit, même dans le cas de la wüstite où le pourcentage d'effet (14 %) pour les mélanges riches en wüstite pouvait laisser présager un effet de saturation.

Pour les oxydes, les coefficients f obtenus par rapport à celui du fer sont :

$$\frac{f_{\text{FeO}}}{f_{\text{fer}}} = 1.05 \quad (\text{la wüstite utilisée correspond à } \text{Fe}_{0,935}\text{O})$$

$$\frac{f_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{f_{\text{fer}}} = 1.26$$

$$\frac{f_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{f_{\text{fer}}} = 1.25$$

Le facteur de Lamb-Mössbauer de la magnétite est une moyenne sur les sites octaédriques et tétraédriques. Chaque site a un facteur différent $\frac{f_B}{f_A} = 0.94$.

IV - AUTRES TECHNIQUES

Nous n'examinerons ici que trois techniques complémentaires à la spectrométrie Mössbauer : la diffraction des rayons X, la microscopie optique et l'analyse par microsonde électronique. Lorsque d'autres techniques seront nécessaires, les résultats en seront cités au cours du texte.

4.1 - Diffraction des rayons X

Pour caractériser des phases cristallisées, la diffraction des rayons X reste une technique excellente et plusieurs études par rayons X ont été consacrées à l'aggloméré (49 à 51). Le dosage des phases par rayons X est beaucoup plus difficile (51). L'intensité d'une raie de diffraction dépend des coefficients d'absorption massique de la phase à doser et de la matrice. De plus, plusieurs phénomènes secondaires interviennent, particulièrement ceux qui sont liés à la granulométrie et aux défauts cristallins.

Faute de pouvoir établir une relation mathématique entre l'intensité d'une raie et la concentration de la phase correspondante, on se reporte à des courbes expérimentales d'étalonnage. Le tracé de ces courbes exige des échantillons de référence qui contiennent les mêmes phases que les échantillons inconnus, dans des proportions voisines et dans le même état de cristallinité. On ne peut pas toujours utiliser les oxydes synthétiques qui ont des pouvoirs réflecteurs différents de ceux contenus dans les agglomérés à cause des éléments en substitution.

Au prix de quelques hypothèses simplificatrices. Hancart (51) a réussi à mettre au point une méthode d'étalonnage dite "du minimum de dispersion". Malgré de bons résultats, cette technique souffre de plusieurs limitations :

- la méthode n'est pas générale : les hypothèses de départ ne sont pas justifiées pour tous les types d'agglomérés, en particulier pour l'aggloméré lorrain.
- les éléments qui se substituent au fer introduisent des erreurs importantes.
- la méthode ne fournit pas la quantité de fer contenue dans les oxydes complexes (silico-ferrites, gangue).

Nous avons cependant eu recours à la diffraction des rayons X à titre de vérification, l'installation utilisée a été mise au point par A. Pianelli qui fournit dans un autre article des détails sur l'appareillage (52).

4.2 - Microscopie optique

La différence de pouvoir réflecteur des différents oxydes fournit le moyen de les discerner (53). Nous verrons dans cette étude que les cristaux d'oxyde ne sont pas répartis au hasard dans la gangue : pour étudier un échantillon représentatif, il est nécessaire d'observer une surface assez grande. Cette technique n'est pas toujours très commode. En effet, elle dépend de l'appréciation de l'oeil et exige de ce fait une grande expérience. L'exploitation automatique des microscopies optiques doit poser des problèmes liés au contraste entre les différentes phases d'oxydes.

Nous avons utilisé un microscope Reichert à chambre photographique. Nos observations ont été faites en lumière réfléchie. L'appareil permet d'effectuer des microduretés. Les échantillons sont polis en deux étapes. Un prépolissage s'effectue à l'eau sur des disques de papier émeri de grain décroissant. La finition est faite sur un drap imprégné de pâtes diamantées de dimension de grain 7μ , 3μ et 1μ en présence de lubrifiant.

Il est difficile d'obtenir une surface brillante et propre. On a obtenu de très bons résultats par un lavage aux ultrasons dans de l'alcool.

On reconnaît sans difficulté les pores, la magnétite et l'hématite. Le fer des produits réduits est aussi très visible. La reconnaissance des autres phases est plus délicate.

Nous avons effectué des mesures de microdureté mais les résultats n'ont pas été satisfaisants.

4.3 - Analyse par microsonde électronique

Comme nous le montrerons au chapitre suivant, la microsonde de Castaing se révèle comme un instrument extrêmement précieux dans l'étude de l'aggloméré.

Nous avons utilisé une microsonde CAMECA MS 46, mise à notre disposition par le Professeur M. GANTOIS. Elle dispose de quatre spectromètres

et de trois chaînes de comptage simultanées. Un dispositif de balayage permet d'obtenir des images X. Celles-ci sont précieuses pour l'étude d'un matériau aussi peu homogène que l'aggloméré.

Nous utilisons les grains d'aggloméré préparés pour l'observation au microscope optique. Une légère métallisation au cuivre est indispensable pour rendre l'échantillon conducteur. En effet, on a observé sur des échantillons non métallisés une nette diminution du courant électronique sur certaines régions. Le phénomène s'accroît sur les échantillons réduits. Il conduit à un mauvais bouclage lors du calcul des corrections qui est effectué sur ordinateur.

V - L'AGGLOMERE

5.1 - Origine et préparation des échantillons

L'aggloméré a été fabriqué sur la chaîne d'agglomération sur grille d'Hayange. Après sa sortie de la chaîne, ce produit subit différentes dégradations mécaniques. Pour disposer d'échantillons représentatifs de l'aggloméré qui est effectivement enfourné dans le gueulard, les traitements mécaniques résultant des diverses manutentions sont simulés par passage au tambour Micum. Des études expérimentales ont montré que les sollicitations mécaniques entre le crible de la chaîne d'agglomération et le niveau des charges dans le haut fourneau correspondent à environ cinquante tours de tambour (54). Afin d'obtenir un matériau stabilisé ne risquant plus d'autres dégradations au cours des manipulations, les échantillons utilisés ont subi 100 tours Micum et sont prélevés dans la tranche granulométrique 5 - 8 mm. Les résultats ci-dessous sur l'évolution des pourcentages de refus avec le nombre de tours montrent que la dégradation se stabilise entre 50 et 100 tours Micum.

	< 1,25 mm	< 2,5 mm	< 5 mm	< 8 mm	< 10 mm	< 14 mm	< 20 mm	< 20 mm	Densité en vrac t/m ³
Sortie de chaîne	1,2	1,9	4,5	12,0	20,8	37,4	50,2	49,8	1,09
50 tours	8,6	14,2	31,4	47,9	60,9	80,3	89,9	10,1	
100 tours	11,4	18,0	39,7	56,7	69,4	86,2	94,1	5,9	

La tranche granulométrique choisie est la plus représentative de la charge du haut fourneau. En effet, les fines (<4 mm) sont éliminées pour permettre un écoulement des gaz satisfaisant.

5.2 - Composition des échantillons

La composition fournie par analyse chimique est la suivante :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fer
$12,95 \pm 0,30$	$5,68 \pm 0,20$	$18,20 \pm 0,24$	$1,9 \pm 0,1$	$41,4 \pm 0,2$

Les incertitudes correspondent à l'intervalle de confiance à 95 %. Le complément à 100 du tableau précédent représente l'oxygène lié au fer ainsi que d'autres éléments comme le magnésium et le manganèse. Les résultats précédents sont ceux qu'obtient en général un laboratoire sidérurgique. Cette analyse exige un travail important. L'analyse chimique permet d'obtenir, avec une très bonne précision, la composition du matériau, élément par élément, car en réalité ce n'est pas la silice, ni l'alumine, ni la chaux, ni la magnésie qui ont été dosées mais les éléments Si, Ca, Al, Mg. Les résultats précédents sont importants, surtout pour chiffrer les besoins thermiques du haut fourneau grâce au rapport $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$. La viscosité du laitier, la teneur en soufre de la fonte sont également liées aux concentrations en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} .

Dans le haut fourneau, la réduction s'effectue en grande partie de manière indirecte : les oxydes sont sous forme solide et le réducteur sous forme gazeuse. Il faut alors connaître la nature des oxydes présents et leur quantité et pas seulement la composition élément par élément.

Plus que la connaissance des éléments, c'est la connaissance des différentes phases qui est recherchée pour étudier la réduction de l'aggloméré. Un des rares indices fourni par l'analyse chimique pour préciser la réductibilité de l'aggloméré est le degré d'oxydation :

Fer métal	Fer 2^+	Fer 3^+
$0,5 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,2$	$29,7 \pm 0,2$

Le critère précédent est imparfait car le fer 3^+ peut aussi bien appartenir à la gangue, à l'hématite ou à la magnétite qui se réduisent très différemment.

Pour remédier au défaut évoqué, on peut pratiquer une analyse chimique par dissolution sélective et réduction ménagée (55). Cette technique permet de déterminer la composition des phases. Malheureusement son emploi, très délicat, reste du domaine du laboratoire car il semble très difficile d'automatiser et de rendre plus rapides les opérations nécessaires.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- (1) A. ABRAGAM *L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes (Gordon et Breach) (1964)*
- (2) H. FRAUENFELDER *The Mössbauer Effect (Benjamin) (1962)*
- (3) P.A. FLINN *Publié dans Experimental Methods of Materials Research H. Herman (Interscience) (1967)*
- (4) V.I. GOL'DANSKII et R.H. HERBER *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy (Academic Press) (1968)*
- (5) V. GONSER *Mat. Sci. Eng. (1968) 3, 1*
- (6) N.N. GREENWOOD et T.C. GIBB *Mössbauer Spectroscopy (1972) Chapman et Hall*
- (7) C. JANOT *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique Masson (1972)*
- (8) L. MAY *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy (Hilger) (1970)*
- (9) G.K. WERTHEIM *Mössbauer Effect : Principles and Applications (Academic Press) (1974)*
- (10) R. WANDJI, C. LE CORRE, J.M. GENIN et B. ROQUES *Phys. Stat. Sol. (1971) (b) 45 K 123*
- (11) C. LE CORRE, A. MALVE, C. GLEITZER et J. FOCT *C.R. Ac. Sc. (1972) 274 (1972), 466*
- (12) G. LE CAER *à paraître*
- (13) P.A. FLINN *Communication privée*
- (14) A. MICHEL *Phénomènes Magnétiques et structures (1966)*
- (15) H. BERNAS, I.A. CAMPBELL et R. FRUCHART *J. Phys. Chem. (1967) 28, 17*
- (16) G. LE CAER *Thèse , Nancy 1974*
- (17) F. VAN der WOUDE *Phys. Stat. Sol. (1966) 17, 417*
- (18) R. BAUMINGER, S.G. COHEN, A. MARINOV, S. OFER et E. SEGAL *Phys. Rev. (1961) 122, 1447*
- (19) A. ITO, K. ONO et Y. ISHIKAWA *J. Phys. Soc. Japan (1963) 18, 1465*
- (20) S.K. BANERJEE, W. O'REILLY et C.E. JOHNSON *J. Appl. Phys. (1967) 38, 1289*
- (21) R.S. HARGROVE et W. KUNDIG *Solid. Stat. Comm. (1970) 8, 303*
- (22) G. CHAUDRON *C.R. Ac. Sc. 172 (1921) 152*
- (23) J. BENARD *Ann. Chim. 12, (1939) 5*
- (24) R. COLLONGUES *Thèse, Paris, (1954)*
- (25) F. MARION *La documentation métallurgique 87, (1955) 13*

- (26) R. COLLONGUES *La non stoechiométrie* (Masson) (1971)
- (27) W.L. ROTH *Acta Cryst.* (1960) 13, 140
- (28) A.K. CHEETHAM, B.E.F. FENDER et R.I. TAYLOR *J. Phys. C.* (1971) 4
- (29) J. SMUT *J. Iron Steel Inst.* (1966) 204, 237
- (30) F. KOCH *Ph.D. Thesis Northwestern Univ.* (1967)
- (31) J. MANENC *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* (1968) 91, 391
- (32) H. ETIENNE *Thèse, Nancy, 1960*
- (33) B.E. FENDER et F.D. RILEY *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press* (1969) 30, 793-798
- (34) P. RACCAH et P. VALLET *C.R. Ac. Sc.* 253 (1961) 2682
- (35) G.H. GEIGER, R.L. LEVIN et J.B. WAGNER *J. Phys. Chem. Solids* 27, (1966) 947
- (36) G. EVRARD *Chimie Minérale* 8 (1971) 63
- (37) G. SHIRANE, D.E. COX et S.L. RUBY *Phys. Rev.* (1962) 125, 1158
- (38) D.J. ELIAS et J.W. LINNETT *Trans. Faraday Soc.* (1969) 65, 2673
- (39) D.P. JOHNSON *Solid. State communications* 7 (1969) 1785-1788
- (40) N.N. GREENWOOD et A.T. HOWE *J.C.S. DALTON* (1971) 110
- (41) H. SCHECHTER, P. HILLMAN et M. RON *J. Appl. Phys.* (1966) 37, 3043
- (42) C. LE CORRE *à paraître*
- (43) T. HERAI *Thèse, Paris (1964)*
- (44) A.H. MUIR, Jr. R.M. HOUSLEY R.W. GRANT, M. ABBEL-GAWAD et M. BLANDER *Mössbauer Effect Methodology* 6 (1970) 163
- (45) C.L. HERZENBERG et D.L. RILEY *Mössbauer Effect Methodology* 6 (1970) 177
- (46) S.S. HAFNER, B. JANIK et D. VIRGO *Mössbauer Effect Methodology* 6 (1970) 193
- (47) G.P. HUFFMAN, G.R. DUNMYRE, R.M. FISHER, P.J. WASILEWSKI et T. NAGATA *Mössbauer Effect Methodology* 6 (1970) 209
- (48) A.H. MUIR, Jr. *Mössbauer Effect Methodology* 4 (1968) 75
- (49) N. ROBERT, G. POMEY et E. ANGELLI *Chimie Analytique* (1960) 11, 42
- (50) N. ROBERT *Etude I.R.S.I.D. n° 44* (1960)
- (51) H. HANCART *Publication C.N.R.M.* (1965)
- (52) M. AMMOU-CHOKROUM et A. PIANELLI *Mém. Scient. Rev. Métal.* (1973) 70, 499
- (53) A. RIST *"L'aggloméré Lorrain au microscope" (1960)*
Revue Métallurgie 15 - 10 1961
- (54) J.P. DRUET *Dégradation de matériau en vrac: approche mathématique. Cas de l'aggloméré lorrain*
ATS (1966)
- (55) I. GABALLAH *Thèse, Nancy, 1971*

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'AGGLOMERE BRUT

CHAPITRE II DOSAGE DES PHASES PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER

CHAPITRE III PARAMETRES MORPHOLOGIQUES

CHAPITRE II

DOSAGE DES PHASES PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER

Pour identifier les différentes phases cristallisées, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer. Ces résultats pourraient être obtenus par rayons X mais la méthode que nous utilisons fournit de précieux renseignements supplémentaires sur les éléments en substitution et le degré d'oxydation du fer. En outre, le fer contenu dans la gangue vitreuse n'échappe pas à notre analyse.

Après avoir interprété les spectres, nous passons à leur exploitation quantitative. Les résultats sont alors comparés à ceux que donnent les analyses chimiques.

Les possibilités d'application industrielle sont examinées à la fin de ce chapitre.

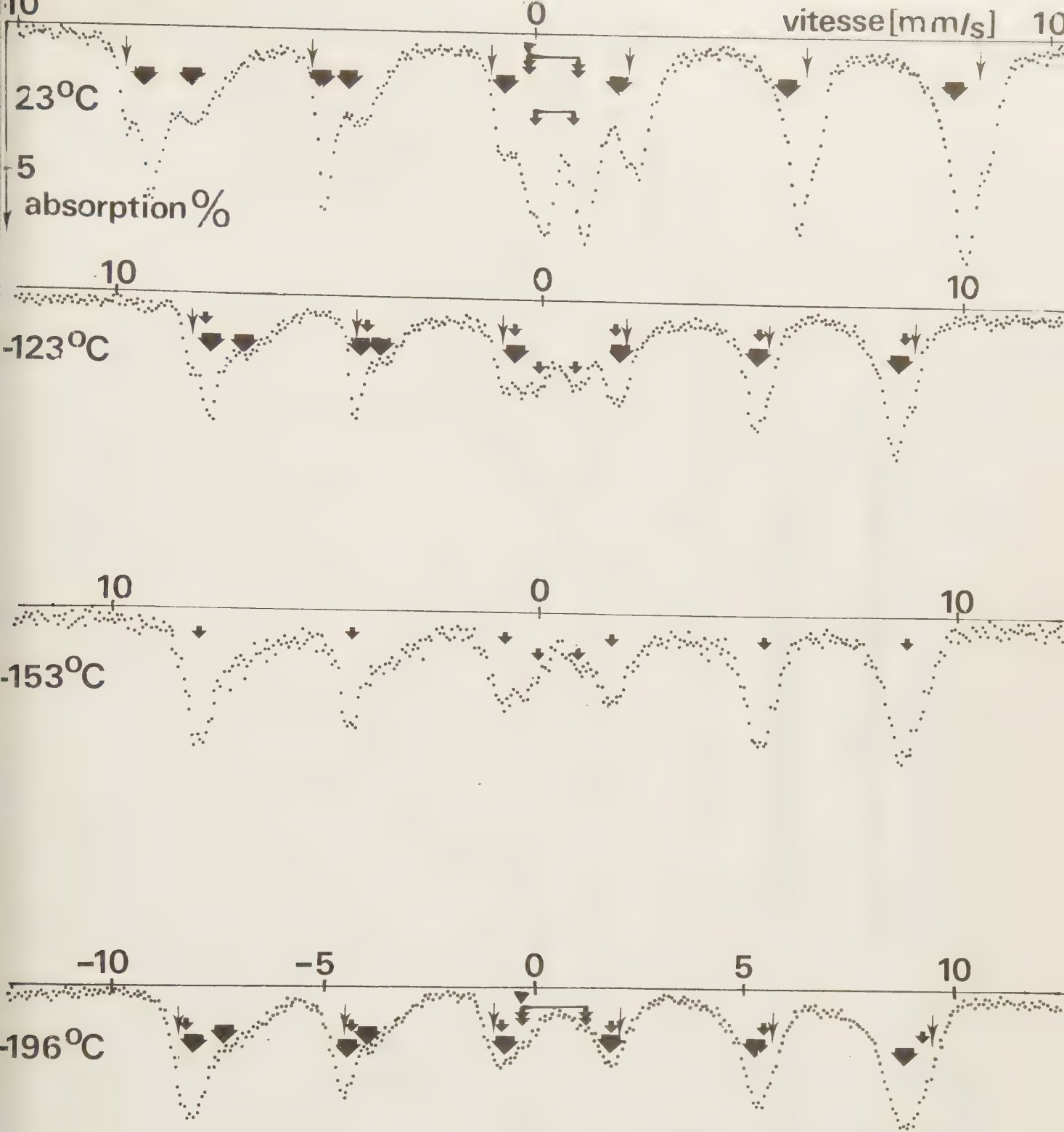
I - IDENTIFICATION DES PHASES

La figure II.1 représente les spectres de l'aggloméré effectués à différentes températures. Immédiatement la complexité du spectre indique la présence de plusieurs environnements. La levée de dégénérescence qui se traduit par l'existence de six pics pour un seul type d'environnement précise que la plupart des phases présentes sont magnétiques. Les champs internes correspondants sont caractéristiques des oxydes de fer. Cependant, un doublet paramagnétique subsiste à la température de l'azote liquide (-196°C). L'identification précise des phases exige une mesure soignée des paramètres hyperfins. Les résultats numériques des ajustements à l'ordinateur sont fournis dans les tableaux II.1 et II.2. Pour juger la qualité des dépouillements numériques nous avons présenté sur la figure II.1 b le spectre calculé et le spectre expérimental.

Tableau II.1

*Dépouillement numérique,
par la méthode des moindres carrés,
du spectre Mössbauer de l'aggloméré brut (figure II-1b)
Spectre effectué à température ambiante*

N° du pic	POSITION mm/s		AMPLITUDE %		LARGEUR mm/s		AIRE	
	Position	Incer- titude	Ampli- tude	Incer- titude	Largeur	Incer- titude	n-1 itération	nè itération
1	- 8.052	0.009	1.20	0.07	0.238	0.014	47	45
2	- 7.592	0.006	2.62	0.07	0.471	0.014	192	194
3	- 6.749	0.022	1.53	0.05	1.181	0.032	262	285
4	- 4.309	0.004	2.90	0.08	0.333	0.008	152	151
5	- 3.620	0.018	1.51	0.05	0.878	0.030	209	209
6	- 0.899	0.014	1.67	0.09	0.428	0.017	105	112
7	- 0.470	0.016	1.25	0.09	0.456	0.022	96	90
8	- 0.077	0.006	3.15	0.05	0.539	0.006	238	267
9	+ 0.709	0.005	3.15	0.05	0.539	0.006	238	267
10	1.485	0.014	1.25	0.09	0.456	0.022	96	90
11	1.782	0.013	1.67	0.09	0.428	0.017	105	112
12	4.871	0.008	3.45	0.06	0.599	0.012	330	325
13	5.253	0.014	0.79	0.11	0.201	0.034	27	25
14	7.803	0.104	0.69	0.23	0.772	0.089	61	84
15	8.151	0.012	3.7	0.22	0.603	0.019	369	351
16	8.615	0.009	1.2	0.07	0.238	0.014	47	45

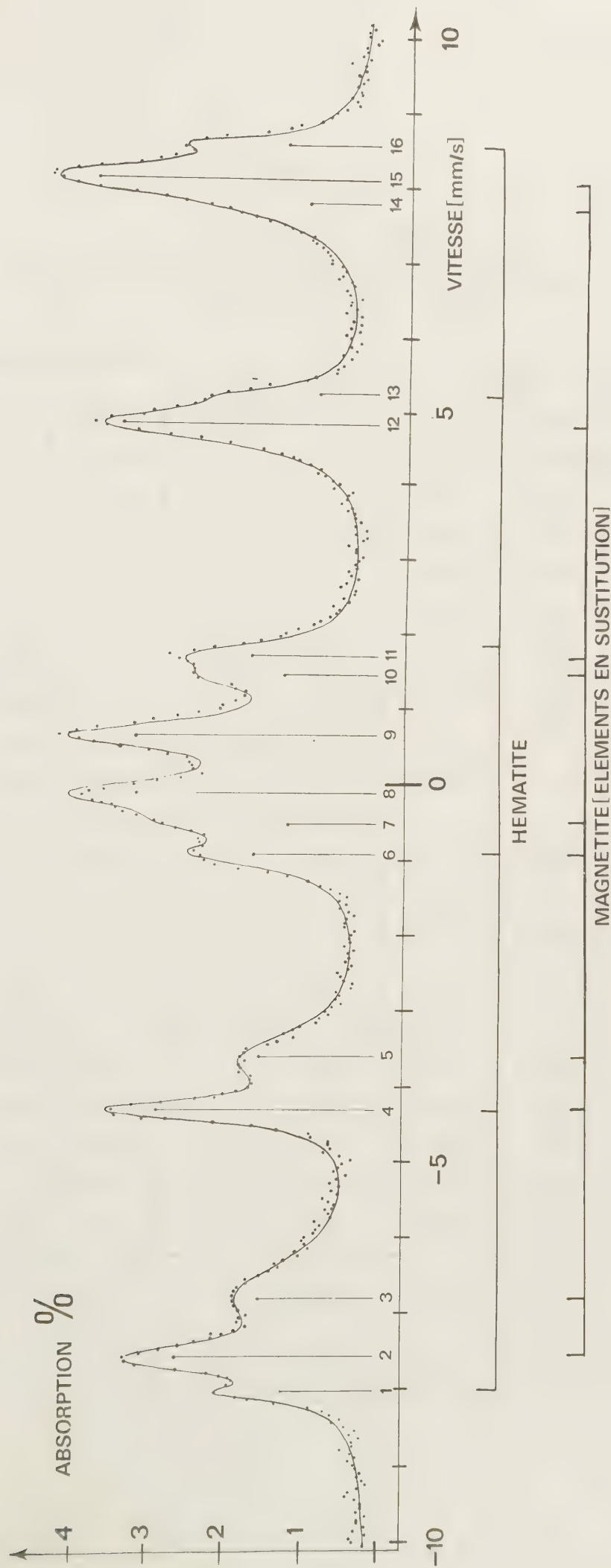


- ◆ magnetite (substituee)
- ↓ hematite
- ↑ silico-ferrite de calcium
- ✦ fer 3+ de la gangue
- ▼ fer bas spin (gangue)

figure II.1a
AGGLOMÉRÉ LORRAIN

PECTRES MÖSSBAUER A DIFFERENTES
TEMPERATURES





AGGLOMERE LORRAIN . SPECTRE MOSSBAUER , effectué à température ambiante.
 dépouillement numérique



Tableau II-2

*Dépouillement numérique,
par la méthode des moindres carrés,
du spectre Mössbauer de l'aggloméré brut (figure II-1a)
Spectre effectué à -196°C*

N° du pic	POSITION mm/s		AMPLITUDE % absorption		LARGEUR mm/s		AIRE	
	Position	Incer- titude	Ampli- tude	Incer- titude	Largeur	Incer- titude	n-1 itération	nè itération
1	- 7.882	0.033	4.53	0.17	0.997	0.027	408	401
2	- 7.264	0.121	0.40	0.87	0.680	0.246	51	24
3	- 6.848	0.229	1.57	0.31	1.372	0.146	138	191
4	- 4.358	0.022	3.50	0.09	0.879	0.024	265	273
5	- 3.621	0.104	1.35	0.37	0.737	0.144	103	88
6	- 3.078	0.253	0.78	0.46	0.702	0.179	46	48
7	- 0.781	0.042	2.39	0.20	0.918	0.028	180	195
8	- 0.122	0.085	1.21	0.19	0.875	0.055	103	94
9	0.992	0.140	0.79	0.10	1.070	0.145	80	75
10	1.814	0.036	2.39	0.20	0.918	0.028	180	195
11	5.228	0.006	3.78	0.06	1.153	0.010	377	386
12	7.348	0.067	0.59	0.05	1.348	0.084	67	70
13	8.692	0.009	4.66	0.05	1.326	0.011	496	548

I.1 - Hématite

Les pics les plus externes - 8,05 mm/s, 8,62 mm/s correspondent à un champ interne de 520 K_{O_e} caractéristique du fer 3⁺. Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues pour les pics externes de l'hématite (- 8,05 mm/s + 8,65 mm/s). On retrouve dans le dépouillement du spectre les pics moyens aux positions - 4,31 et 5,25 mm/s voisines de celles qui sont obtenues dans l'hématite de synthèse - 4,36 et 5,30 mm/s. On constate que les raies sont très fines (0,238 mm/s ce qui indique qu'il y a très peu d'éléments en substitution dans l'hématite de l'aggloméré.

La présence d'hématite est confirmée par rayons X (*figure II.2*) Au microscope optique et à la microsonde, l'hématite apparaît sous forme de cristaux brillants. La microsonde permet de vérifier l'absence d'éléments en substitution.

Nous avons observé une microdureté Vickers de $815,2 \pm 27,2$ (intervalle de confiance à 95 % obtenu en utilisant le test de Student-Fisher).

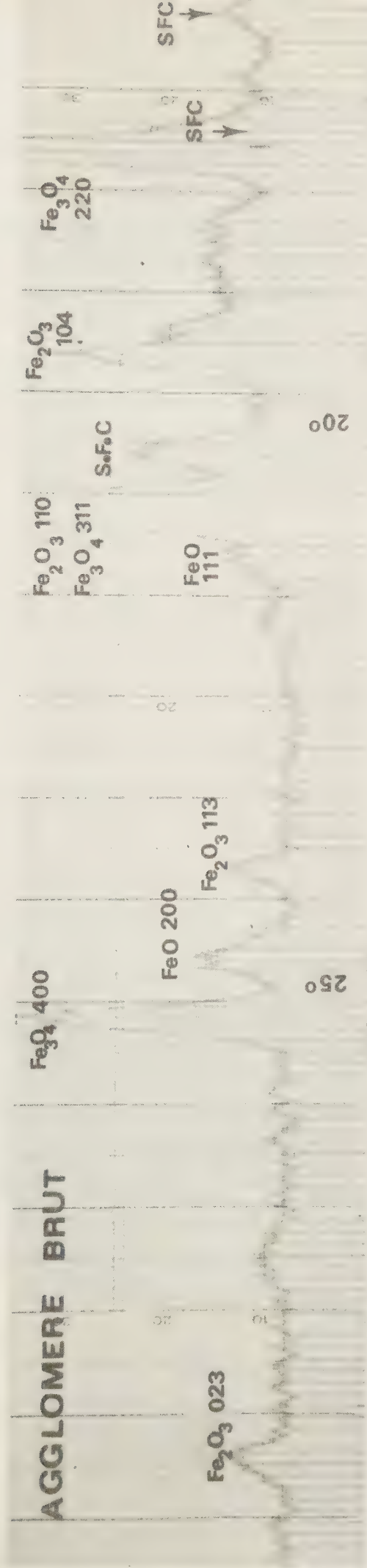
I.2 - Magnétite

Nous indiquons sur le tableau (II.3) les caractéristiques des pics 2, 3 et 14, 15 observées sur l'aggloméré et celles qui sont obtenues avec de la magnétite synthétique. Nous vérifierons que ces pics correspondent à de la magnétite.

Tableau II.3

Comparaison des paramètres hyperfins des raies externes des spinelles de l'aggloméré et de la magnétite synthétique.

Aggloméré				Magnétite synthétique			
Position (mm/s)	Amplitude %	Largeur (mm/s)	Aire %	Position (mm/s)	Amplitude %	Largeur (mm/s)	Aire %
- 7,59	0,026	0,47	21	- 7,64	0,055	0,25	18,4
- 6,75	0,015	1,18	31,2	- 6,75	0,068	0,36	33,3
7,80	0,007	0,77	47,6	8,20	0,10	0,34	48,2
8,15	0,037	0,60					



AGGLOMERE LORRAIN SPECTRE DE RAYONS X

anticathode cobalt [raie K alpha1]

SFC SILICO-FERRITE DE CALCIUM

FeO WUSTITE

Fe₂O₃ HEMATITE

Fe₃O₄ MAGNETITE [ELEMENTS
EN SUBSTITUTION]

Figure II-2

La diminution du champ interne et surtout la grande largeur des raies indiquent de façon claire que la magnétite de l'aggloméré contient beaucoup d'éléments en substitution. On observe à la microsonde que ces substitutions sont variables d'un point à l'autre de l'aggloméré. Le spectre Mössbauer observé résulte de la superposition des spectres correspondant à différents ferrites. Dans le tableau II.3, les paramètres indiqués ne correspondent pas à un site particulier mais représentent une valeur moyenne.

Le spectre de diffraction des rayons X (*figure II.2*) indique que ces ferrites possèdent bien la structure spinelle. Par commodité nous continuerons à utiliser le terme magnétite pour désigner ces nombreuses phases.

On constate sur *la figure II.1* des modifications importantes du spectre entre la température ambiante et -196°C . Ces modifications s'interprètent comme dans le cas de la magnétite synthétique (chapitre I). L'existence de sauts électroniques confirme la structure spinelle des phases correspondant aux pics d'absorption du tableau II.3.

A -196°C , on distingue le fer 3^{+} du fer 2^{+} . Si on tient compte des pics externes de l'hématite et des ferrites de calcium, on obtient dans les spinelles 58 % de fer 3^{+} et 42 % de fer 2^{+} . Les éléments substitués sont donc principalement des ions trivalents puisque dans la magnétite synthétique il y a 66 % de fer 3^{+} .

Sur le spectre obtenu à température ambiante (tableau II.1), on observe seulement 40 % de fer 3^{+} en site tétraédrique car il y a échange électronique avec les sites octaédriques. Par conséquent, il y a 18 % de fer 3^{+} en site octaédrique. Les éléments en substitution sont donc en majorité des éléments trivalents en site octaédrique. A température ambiante, les pics relatifs aux sites octaédriques sont beaucoup plus larges que les pics relatifs aux sites tétraédriques. Ce résultat correspond au fait que les proches voisins des sites octaédriques sont également des sites octaédriques sur lesquels se produisent les substitutions. Les proches voisins des sites tétraédriques sont eux aussi des sites octaédriques mais à distances plus importantes.

Les pourcentages de remplissage des sites précédents sont obtenus à partir de l'ajustement numérique. Des incertitudes proviennent des faits suivants :

- les facteurs de Lamb-Mössbauer des sites sont différents (1).
- il y a un recouvrement partiel des pics correspondant aux différents sites en raison des substitutions.
- les sauts électroniques peuvent ne pas se produire à la température ambiante car les éléments en substitution sont susceptibles de les ralentir.

Les résultats obtenus sont confirmés qualitativement à la microsonde. On constate par des comptages que la magnétite contient toujours des éléments en substitution. L'importance de ces substitutions est telle que les cristaux de magnétite contiennent généralement moins de fer que les cristaux, plus brillants, d'hématite. Les substitutions sont très variables d'un point à l'autre de l'aggloméré, mais des cristaux voisins ont en général le même type de substitution : prédominance d'aluminium ou prédominance de calcium. On trouve aussi, en quantité moindre, du magnésium et du manganèse. On a observé une légère concentration en silicium sans pouvoir être sûr que le rayonnement ne provient pas de la gangue.

L'élément en substitution le plus abondant est l'aluminium. On confirme ainsi les résultats d'effet Mössbauer : la préférence de l'aluminium pour les sites octaédriques est connue (2). Nous avons obtenu une microdureté Vickers de $628,8 \pm 13,6$ (charge 50 g).

I.3 - Silico-ferrites de calcium

On observe un doublet paramagnétique sur le spectre obtenu à la température ambiante. Un examen plus approfondi montre qu'il est constitué par la superposition de plusieurs doublets.

Les paramètres Mössbauer moyens, déplacement isomérique 0,32 mm/s et effet quadrupolaire 0,78 mm/s indiquent que les atomes de fer correspondants sont à l'état 3^+ .

L'évolution des spectres entre la température ambiante et -196°C montre qu'il ne s'agit vraisemblablement pas d'une phase unique. L'existence de plusieurs sous-réseaux magnétiques ayant des points de Néel différents est en effet très peu probable.

Images X [microsonde]

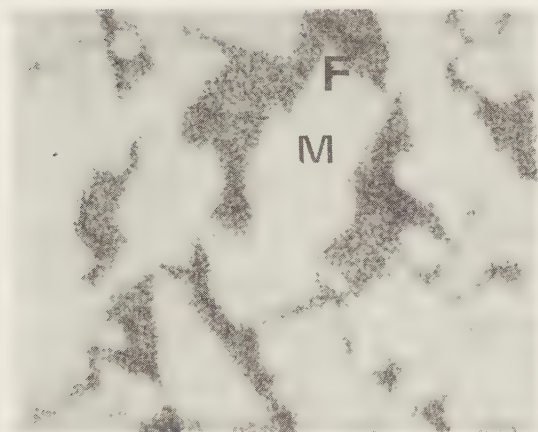


image X Fe

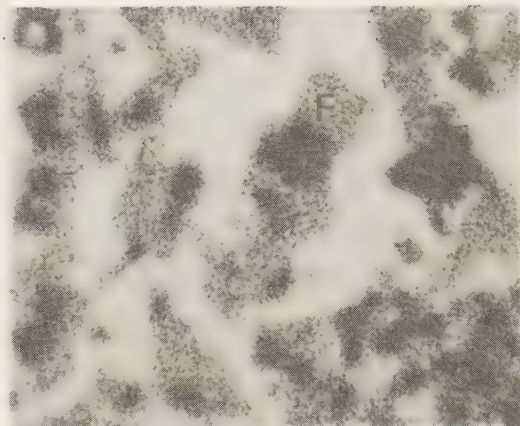


image X Ca

100 microns

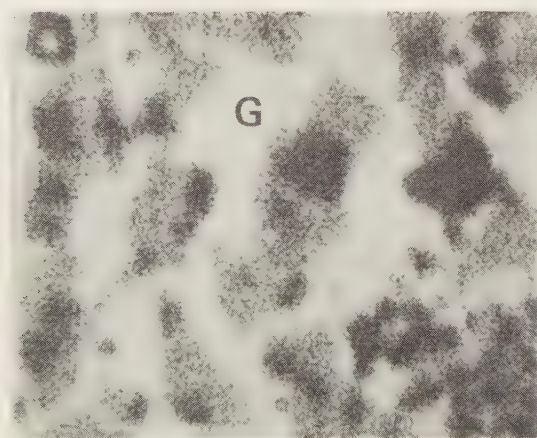
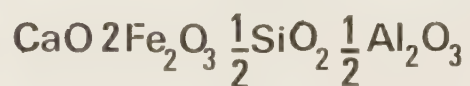


image X Si

Cellule d'aggloméré contenant
des cristaux de silico-ferrite

de calcium de composition



et de magnetite isolés dans
la gangue.

F: Silico-Ferrite de Calcium

M: Magnetite

G: Gangue

Il y a une brusque diminution de l'aire des pics paramagnétiques entre - 98 et - 121°C ce qui indique la présence d'une phase paramagnétique prépondérante ayant son point de Curie ou de Néel entre ces deux températures.

Les paramètres Mössbauer observés sont insuffisants pour déterminer complètement ces phases. Il faut utiliser la microsonde pour préciser leur composition et les rayons X pour déterminer leur structure. L'examen à la microsonde indique la présence dans l'aggloméré de nombreux cristaux contenant une quantité importante de silicium, d'aluminium ou de magnésium.

Les cristaux observés présentent des faciès différents. Nous avons présenté sur les figures II.3 et II.4 des images X à la microsonde de cristaux qui sont fréquemment observés.

Les cristaux les plus abondants représentés sur la figure II.3 ont une composition voisine de $\text{CaO}2\text{Fe}_2\text{O}_3 \frac{1}{2} \text{SiO}_2 \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3$. Ils y sont associés à des cristaux de magnétite mais cela n'est pas général. Souvent la forme rectangulaire est observée.

La composition a été obtenue à partir de nombreux comptages (Fe, Ca, Si, Al) à la microsonde sur des cristaux de même type. Dans les calculs de correction (3) l'oxygène a été introduit comme paramètre inconnu. Le dépouillement est donné sur le tableau II.4

Tableau II.4

Composition du silicoferrite de calcium (S.F.C.A)
déterminée à la microsonde ($\text{CaO} \ 2 \ \text{Fe}_2\text{O}_3 \ \frac{1}{2} \ \text{SiO}_2$
 $\frac{1}{2} \ \text{Al}_2\text{O}_3$)

	Fe	Ca	Si	Al
$\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{étalon}}}$	0,4330	0,0812	0,0120	0,0150
Composition pondérale	0,4411	0,0824	0,0258	0,0409
Concentration atomique	0,2078	0,0541	0,0241	0,0398

TABLEAU II. ₆

Comparaison des raies de diffraction de rayons X (Debye-Scherrer) de l'aggloméré lorrain (sauf oxydes de fer) avec les raies des ferrites de calcium synthétiques.

	CaO 2Fe ₂ O ₃		CaO 2Fe ₂ O ₃		CaO Fe ₂ O ₃		2CaO Fe ₂ O ₃	SFCA
	N°ASTM 15-558		N°ASTM 12-145		N°ASTM 8-100		N°ASTM 11-675	
	Chessin et Turkdogan		Phillips et Muan		Madfields		Bertaut et al.	Hancart et al.
θ	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$ I/I1	$d \overset{\circ}{\text{Å}}$
16.35°	3.18	3.19 80						3.17
17.40°	2.99	2.97 100						2.97
18.25°	2.85	2.86 80						
f							2.78 70	
19.20°	2.72							
19.40°	2.69						2.69	2.69
f							2.67 100	
f					2.66 100			
NON			2.62 50					
20.25°	2.58	2.59 100	2.60 100					2.57
20.80°	2.52				2.52 80			
21.20°	2.47	2.47 80						
NON		2.23 80						
24.80°	2.13							2.13
26.40°	2.01							2.01
27.40°	1.94						1.94 70	
29.12°	1.83				1.83 70			

Images X [microsonde]

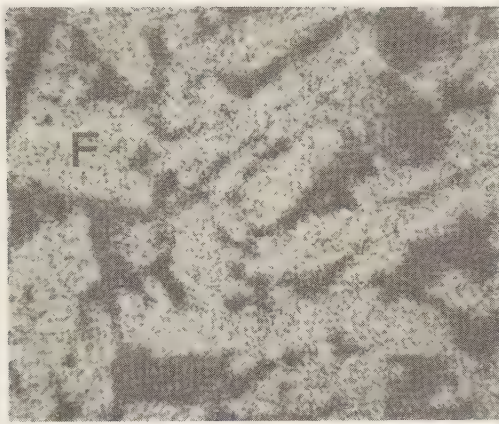


image X Fe

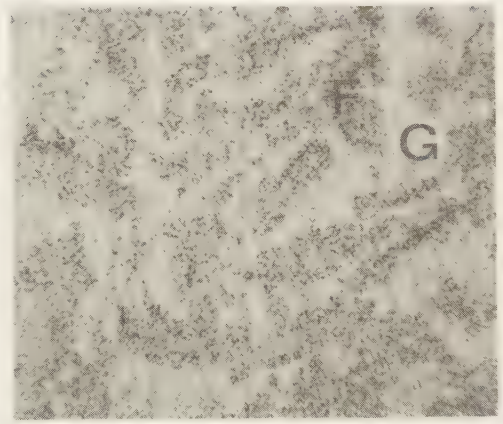


image X Ca

100 microns

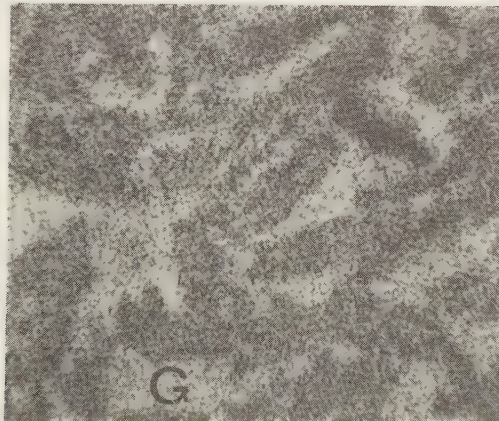
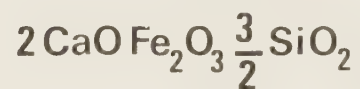


image X Si

Cellule d'aggloméré contenant
des cristaux de silico-ferrite de
calcium de composition :



F: Silico-ferrite de calcium

G: Gangue

On observe, moins fréquemment, des cristaux dont les images X sont représentées sur la figure II.4. Leur composition, obtenue à partir du tableau ci-dessous, est voisine de $2 \text{ CaO Fe}_2\text{O}_3 \frac{3}{2} \text{ SiO}_2$.

Tableau II.5

Autre silicoferrite de calcium dont la composition est déterminée par microsonde électronique ($2 \text{ CaO Fe}_2\text{O}_3 \frac{3}{2} \text{ SiO}_2$)

	Fe	Ca	Si	Al
$I_{\text{échantillon}}/I_{\text{étalon}}$	0,2314	0,2024	0,0555	0,0096
Concentration pondérale	0,2442	0,2080	0,1011	0,0217
Concentration atomique	0,1079	0,1280	0,0888	0,0199

Les résultats précédents ne préjugent en rien de la structure qu'il serait nécessaire de déterminer pour caractériser complètement ces phases. Les constituants principaux sont le calcium, le fer. Mais l'on ignore s'il s'agit de phases du système $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ contenant du silicium et de l'aluminium ou d'un autre composé.

Les résultats de spectrométrie Mössbauer qui précisent que le fer est à l'état 3^+ éliminent la présence de FeO et réduisent donc la première possibilité à l'arête $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$. Nous avons indiqué sur le tableau II.6 les raies du cliché de Debye-Scherrer de l'aggloméré étudié et celles des ferrites de calcium synthétiques. Nous n'avons cependant pas fourni les raies des oxydes de fer binaires. L'absence de raie à $\theta = 23^\circ,60$ élimine la présence de diferrite de calcium. Par contre, la présence de faibles quantités de monoferrite de calcium et de ferrite dicalcique n'est pas exclue.

On retrouve les raies observées par Hancart, Leroy et Bragard (4) attribuées par ces auteurs à un silicoferrite de calcium et d'aluminium qu'ils ont appelé S.F.C.A.. Ils ont précisé un domaine de composition qui s'avère compatible avec les résultats que nous avons obtenus par microsonde pour le ferrite le plus abondant (tableau II.4).

Nyquist (5) a proposé un mécanisme pour expliquer l'origine de ces ferrites de calcium : la magnétite dissout une quantité importante de calcium à haute température ; lors de la trempe, il y a précipitation de lamelles de $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ suivant les plans (111) de la magnétite. Nous pensons que les images X de la figure II.3 ne correspondent pas à ce mécanisme :

- la solubilité de la chaux dans la magnétite est au maximum de 2,5 % en poids à 1358°C (6). La quantité de $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ susceptible de précipiter serait alors moins importante que celle qui est observée.
- les cristaux de ferrites de calcium observés contiennent une quantité importante de silicium qui n'est pas soluble dans la magnétite.
- l'apparence lamellaire des cristaux $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ n'est pas évidente à l'observation.

Nous sommes amené à envisager un mécanisme différent de celui qui a été proposé. Il y aurait passage à l'état liquide dans des régions de quelques centaines de microns ; ce point sera précisé dans le paragraphe suivant et dans le chapitre III.

Au cours du refroidissement, la magnétite précipite ce qui enrichit le liquide environnant en calcium. Quand la concentration en calcium est suffisante, les cristaux de ferrite de calcium se forment sur les hétérogénéités constituées par les cristaux de magnétite.

Si, par contre, la concentration en calcium dans le liquide est suffisante, les cristaux de ferrite de calcium précipitent directement et l'on n'observe pas de magnétite.

I.4 - Gangue

Sur le spectre effectué à - 196°C, il subsiste un doublet paramagnétique aux positions - 0,12 mm/s et 0,99 mm/s. Ce doublet est dissymétrique. Nous l'interprétons comme résultant de la superposition d'un doublet symétrique et d'un pic unique à la position - 0,12 mm/s. L'existence, dans la gangue, de fer détecté à la microsonde nous autorise à attribuer les pics précédents au fer de la gangue.

Le déplacement isomérique du doublet, 0,435 mm/s, est, compte-tenu de l'effet Doppler du second ordre, caractéristique du fer 3^+ . L'effet quadrupolaire est de 1,1 mm/s. La valeur de l'effet quadrupolaire est très importante pour du fer 3^+ . Elle indique que ce fer est dans des sites très distordus. Cet effet provient principalement de l'influence du réseau puisque dans la configuration $3d^5$ la couche 3d a la symétrie sphérique. La largeur de raie, très importante, indique à la fois de nombreux environnements et une faible liaison avec le réseau. Ces différentes caractéristiques des paramètres Mössbauer sont en accord avec une nature amorphe de la gangue.

Nous attribuons le pic situé à - 0,12 mm/s à du fer "bas spin" contenu dans la gangue : la distorsion du site octaédrique est telle que les électrons n'obéissent plus aux règles de Hund (7) ; cet effet n'a jamais été observé dans les sites tétraédriques.

L'écart entre les niveaux t_{2g} et e_g est si important qu'il est plus favorable énergétiquement pour les électrons de se placer sur les orbitales t_{2g} . Il en résulte évidemment une diminution du moment magnétique (s'il y a 5 ou 6 électrons 3d).

Cette propriété est illustrée par la figure suivante.

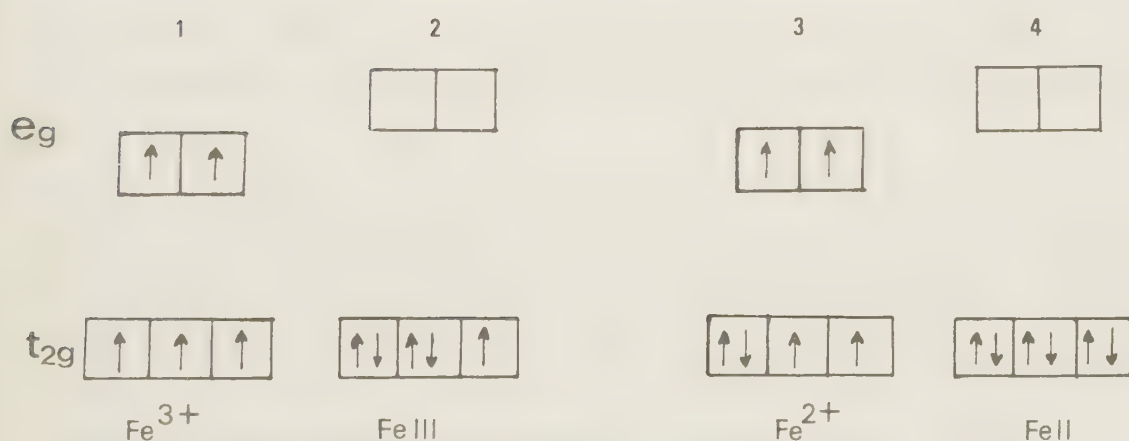


FIGURE II.5

Schémas du remplissage des orbitales 3d. Le fer "bas spin" de la gangue correspond aux schémas (2) ou (4).

Si l'effet Mössbauer nous laissait espérer peu de renseignements sur la gangue, il nous a cependant permis de déterminer que le fer est surtout à l'état 3^+ et que la gangue est de nature vitreuse comme le confirme la présence d'une faible quantité de fer bas spin.

Nous avons complété nos résultats sur la gangue par une étude à la microsonde qui a conduit aux observations suivantes :

- la composition de la gangue n'est pas constante : en des points éloignés l'un de l'autre de plusieurs millimètres les concentrations en calcium et en silicium sont très différentes. En particulier, la concentration en calcium est importante au voisinage de cristaux de ferrite de calcium.
- dans de petits domaines de quelques centaines de microns, le rapport des concentrations en calcium et en silicium varie peu (moins de 20 % de variation).
- les corrélations entre les compositions en fer et en calcium d'une part, en fer et en silicium de l'autre, montrent que les concentrations en fer et en calcium varient en sens inverse et que les concentrations en fer et en silicium varient dans le même sens.

On observe, à l'intérieur de la gangue, des cristaux dont la composition correspond à l'olivine $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ dont les paramètres Mössbauer sont $\text{IS} = 1,37 \text{ mm/s}$ $\text{QS} = 3,00 \text{ mm/s}$ (8) (9). L'absence dans l'aggloméré brut de pic d'absorption aux positions correspondantes indique que la quantité de fer présente dans cette phase est faible.

Sur le cliché de rayons X nous n'avons pas réussi à caractériser des raies correspondant à des corps cristallisés de la gangue (*figure II.2*).

Nous avons essayé de détecter des corrélations entre la nature des cristaux d'oxyde et la gangue périphérique. La dureté Vickers de la gangue entourant les cristaux de ferrite de calcium ou les cristaux de magnétite est de $630 \pm 17 \text{ H}_V$. Par contre la dureté de la gangue proche de l'hématite est significativement plus faible 598 ± 15 .

Il n'est malheureusement pas possible d'extrapoler ces valeurs aux températures de fonctionnement du haut fourneau. De plus nous verrons que

la gangue subit des transformations chimiques au cours de la réduction.

I.5 - Wüstite

Le cliché de Debye-Scherrer indique la présence possible de wüstite de paramètre $4,26 \text{ \AA}$ contenant des éléments en substitution et des lacunes. La raie 200 est superposée à une raie de S.F.C.A. Le spectre Mössbauer indique qu'il n'y a que très peu de wüstite ($< 1 \%$) dont la présence peut être masquée par des pics de magnétite ou de ferrite de calcium.

II - RESULTATS QUANTITATIFS

Compte-tenu des difficultés posées par un dosage absolu par spectrométrie Mössbauer, nous nous limitons à un dosage relatif ; la quantité totale de fer est déterminée avec précision par analyse chimique.

A partir des résultats (tableau II.₁) des dépouillements des spectres Mössbauer, on peut obtenir la quantité relative de fer contenue dans les différentes phases de l'aggloméré. Comme il a été précisé précédemment, nous avons utilisé comme paramètre de mesure l'aire des pics d'absorption.

Dans ce paragraphe, nous n'avons indiqué que les incertitudes dues à la résolution des pics. Cette incertitude est mesurée par l'écart entre les deux dernières itérations du calcul d'ajustement. Les résultats de ces deux dernières itérations pour la valeur de l'aire des pics sont indiqués dans le tableau II.₁.

L'estimation de ces incertitudes est délicate. Très certainement elle pourrait s'avérer optimiste pour déterminer exactement la composition d'un aggloméré car s'ajoutent de faibles incertitudes sur les facteurs f relatifs aux différentes phases et les incertitudes dues au choix d'une raie particulière. Pour comparer les agglomérés entre eux, les incertitudes précédentes disparaissent. Or, c'est la comparaison des agglomérés qui revêt la plus

grande importance en vue des applications industrielles et notamment du contrôle continu de la qualité de l'aggloméré.

Les phases magnétiques sont dosées à partir de l'aire du pic le mieux résolu : les pics externes pour l'hématite, la magnétite et le fer, les pics moyens pour la cémentite. Expérimentalement, on constate que ces pics représentent 23 %, 23,5 % 23 % et 15,8 % de l'aire totale des pics relatifs aux phases précédentes.

L'hématite est dosée à partir des raies externes. Dans le programme de calcul, l'amplitude et la largeur de ces pics ont été contraintes à être égales, ce qui améliore à la fois la résolution et la vitesse de convergence.

L'incertitude obtenue à partir de l'écart entre les deux dernières itérations du calcul représente 5 % de la quantité totale d'hématite.

Les pics aux positions 7,80 mm/s et 8,15 mm/s réalisent la meilleure enveloppe des pics des spinelles correspondant à la transition $(\frac{3}{2} - \frac{1}{2})$ et sont utilisés pour leur dosage. Sur chacun des pics correspondant à la transition $(\frac{3}{2} - \frac{1}{2})$ de la magnétite, il y a une incertitude importante mais les amplitudes et les largeurs de deux pics voisins varient en sens inverse si bien que l'aire totale est déterminée avec une précision nettement supérieure à celle des pics individuels : 1,1 % d'incertitude sur la quantité totale de magnétite.

A partir du tableau II.2 donnant le dépouillement du spectre effectué à - 196°C, on peut obtenir l'aire des pics d'absorption correspondant au fer contenu dans la gangue (pics aux positions - 0,12 mm/s et 0,99 mm/s que nous avons attribués à 90 % de fer 3⁺ et 10 % de fer bas spin). L'écart entre les deux dernières itérations du dépouillement permet d'obtenir une incertitude de 8 %.

Le spectre effectué à température ambiante donne l'aire des pics correspondant aux ferrites de calcium et à la gangue aux positions - 0,08 mm/s et 0,71 mm/s.

On obtient la quantité de ferrite de calcium par différence mais l'incertitude est importante : 11 % de la quantité de ferrite de calcium.

Utilisant la formule :

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_J \frac{A_J}{f_J}} = \frac{\frac{A_i}{f_i/f_{fer}}}{\sum_J \frac{A_J}{f_J/f_{fer}}}$$

on peut obtenir la proportion de fer C_i contenue dans chaque phase en fonction de l'aire des pics d'absorption A_i et des facteurs de Lamb-Mössbauer f_i .

Les facteurs de Lamb-Mössbauer des ferrites de calcium et de la gangue ne sont pas connus. Ils dépendent d'ailleurs des différents sites possibles pour le fer. En les choisissant égaux à ceux de l'hématite, on commet une erreur qui est certainement faible dans le cas des ferrites mais qui peut être importante dans le cas de la gangue. La quantité de fer contenue dans celle-ci est probablement sous-estimée car la faible liaison de l'atome avec le réseau diminue le facteur de Lamb-Mössbauer.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.6.

Tableau II.6

*Résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer :
répartition du fer parmi les différentes phases
contenues dans l'aggloméré.*

Phase	Pourcentage de fer
Fe_3O_4	71.5 ± 0.8
Fe_2O_3	7.7 ± 0.3
Ferrites	14.3 ± 1.5
Gangue	6.5 ± 0.5

III - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC CEUX DE L'ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique fournit les quantités de fer métallique, de fer 2^+ et de fer 3^+ dans l'aggloméré. Le tableau II.7 permet une comparaison des différents résultats.

Tableau II.7

Comparaison des résultats de spectrométrie Mössbauer avec ceux de l'analyse chimique (les hypothèses a et b sont développées dans le paragraphe III).

	MOSSBAUER		CHIMIQUE
	a	b	
Fer métal	0	0	1,2
3^+	69,85	76,31	71,4
2^+	30,15	23,69	27,4

A côté des quantités de fer 2^+ et 3^+ , l'analyse chimique indique la présence d'un peu plus de 1 % de fer métal. Il faut préciser que cette valeur est à la limite des possibilités de détection du fer métal par spectrométrie Mössbauer.

Pour obtenir la quantité de fer 3^+ à partir de la répartition en phase, il faut connaître la quantité de fer 3^+ contenue dans la magnétite. Les résultats du tableau II.7 ont été obtenus dans les hypothèses :

- a) le pourcentage de fer 3^+ de la magnétite est de 58 % comme l'ont montré nos résultats
- b) il y a 66 % de fer 3^+ dans la magnétite, on néglige alors l'influence des éléments qui se substituent au fer.

La discussion des écarts entre les résultats de l'analyse chimique et ceux de la spectrométrie est assez subjective : l'accord

relativement bon nous semble garantir la cohérence de notre méthode. Si seuls les résultats du tableau II.7 suffisaient, il serait difficile de discerner les avantages de la spectrométrie Mössbauer car il est possible que l'analyse chimique soit plus précise. En fait, comme nous l'avons déjà indiqué, c'est la répartition en phase (tableau II.6) qui intéresse le sidérurgiste. Cette répartition est relativement facile à déterminer par spectrométrie Mössbauer.

IV - CONCLUSION ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES

L'effet Mössbauer permet de caractériser l'aggloméré que nous avons étudié par plusieurs paramètres importants :

- quantité d'hématite
- quantité de ferrites de calcium
- quantité de magnétite
- quantité de fer dans la gangue

En outre, la spectrométrie Mössbauer :

- donne des critères de vitrification de la gangue : quantité de fer bas-spin, effet quadrupolaire et largeur de raie du fer 3^{+}
- permet d'évaluer les éléments en substitution dans la magnétite (largeur de raie, distribution des champs internes et des effets quadrupolaires).

Deux utilisations industrielles nous semblent possibles :

- contrôle continu des caractéristiques du produit fourni par la chaîne d'agglomération
- amélioration de la qualité de l'aggloméré

Pour améliorer la qualité de l'aggloméré, nous chercherons à analyser dans la deuxième partie de notre mémoire le comportement des différentes phases dans le haut fourneau et à relier les paramètres déterminés

précédemment à la réductibilité de l'aggloméré. Nous n'excluons pas qu'en raison de la complexité des phénomènes qui se produisent dans un haut fourneau (problèmes aérodynamiques, problèmes thermiques) des effets indirects puissent prendre le pas sur ceux qui seront analysés. Il restera alors une approche possible : établir, pour une chaîne d'agglomération donnée et un haut fourneau donné, des corrélations entre la mise au mille et les caractéristiques Mössbauer de l'aggloméré. Les conditions optima étant trouvées, il suffira de veiller à la constance de la qualité de l'aggloméré.

Il faut reconnaître également que les précisions que nous avons indiquées sont susceptibles d'être améliorées par des comptages plus importants réalisés avec des sources de rayonnement plus puissantes. En outre, il est certain que les dispositifs de spectrométrie Mössbauer vont aller en s'améliorant. Nous partageons l'avis de Frauenfelder (10) qui prédit un usage beaucoup plus intensif de la spectrométrie Mössbauer dans le monde industriel surtout dans le but d'effectuer des contrôles de qualité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- | | |
|--------------------------------|--|
| (1) G.A. SAWARTZKY | Phys. Rev. 1969, 183, p 383 |
| (2) A. MICHEL | Pascal Traité de Chimie Minérale Masson (1967) |
| (3) RUSTE | Communication privée |
| (4) HANCART - LEROY - BRAGARD | CNRM n° 11 Juin 1967 |
| (5) O. NYQUIST | Agglomération John Wiley et Sons New York 809 |
| (6) PHILIPS et MUAN | J. Ame Ceram. Soc. 41 (1958) 445 |
| (7) L.E. ORGEL | Chimie des Métaux de Transition Dunod (1964) |
| (8) M. EIBSCHUTZ, U. GANIEL | Solid State Communication 1967, 5, 267 |
| (9) M. de COSTER | Phys. Stat. Sol. 1963, 3, 283 |
| (10) H. FRAUENFELDER | Perspective in Mössbauer Spectroscopy
Edité par S.G. Cohen et M. Pasternak (1972) 245 |

C H A P I T R E I I I

PARAMETRES MORPHOLOGIQUES

A côté de la composition chimique et de la nature des phases présentes dans l'aggloméré, la forme, la taille, la répartition des cristaux jouent un rôle très important lors de la réduction. La description des formes est difficile (1) et elle exige un matériel spécifique. Nous nous sommes contenté ici de décrire les aspects géométriques les plus caractéristiques et de mesurer la porosité.

I - REPARTITION DES PHASES

La répartition spatiale des phases est étudiée au microscope optique et à la microsonde. L'identification des phases au microscope (2) (3) exige une grande expérience et l'utilisation de la microsonde qui dose simultanément le fer, le calcium et le silicium facilite considérablement ce travail.

L'aggloméré présente au premier abord une grande complexité d'aspect, mais une étude attentive révèle des structures caractéristiques.

I.1 - Connexité de la gangue

Sur une coupe métallographique, l'aggloméré apparaît constitué de particules d'oxydes (magnétite, hématite et silicoferrite de calcium) de 5 à 50 microns de diamètre isolés dans une gangue.

Le réseau de la gangue est connexe : quelle que soit la coupe, il est possible d'aller de tout point de la gangue à un autre point de la gangue sans la quitter.

De façon moins évidente, les cristaux d'oxyde forment un ensemble non connexe. Les formes géométriques des cristaux observés semblent bien indiquer que les oxydes présents dans l'aggloméré sont généralement des monocristaux isolés dans la gangue.

1.2 - Cellules à cristallisation uniforme

L'uniformité de la microstructure sur des distances de quelques centaines de microns est une autre caractéristique des agglomérés et justifie le titre de ce paragraphe.

Les cristaux d'oxyde ne sont pas répartis au hasard dans la gangue : il y a en effet de très fortes corrélations entre leurs positions et leur nature.

Par exemple, la probabilité pour qu'un cristal d'hématite soit entouré de cristaux d'hématite est proche de 1 alors qu'elle serait de l'ordre de sa concentration (0,07) dans un arrangement au hasard.

L'aggloméré est constitué de cellules de dimension moyenne 500 microns présentant une cristallisation uniforme.

La nature des cristaux qui précipitent dans chaque cellule est bien définie : cristaux d'hématite ou cristaux de magnétite. L'importance des substitutions est pratiquement uniforme dans une cellule donnée et la taille des cristaux est sensiblement la même.

Ces observations donnent des indications sur le processus d'agglomération lui-même. C'est un problème complexe qui exige des études spécifiques et nous sommes conscients de ne pas l'aborder en profondeur.

On sait que, dans le front de flamme, l'aggloméré ne forme pas une couche liquide uniforme. La perméabilité de la couche d'aggloméré sur la grille est en effet trop importante pour qu'il en soit ainsi. Cependant, il y a fusion locale comme suffit à le démontrer la nature vitreuse de la gangue. Une fusion est possible au contact d'un oolithe de minerai et d'une particule calcaire. On peut aussi penser que les fines de retour sont auto-fondantes. De plus, la répartition discontinue du combustible dans le mélange d'aggloméré est à l'origine de températures hétérogènes. La fusion peut se faire à des moments différents et il n'y a pas formation d'une seule phase liquide.

Au cours du refroidissement, il y a dans les régions liquides précipitation des cristaux d'oxyde. Leur forme géométrique indique qu'ils croissent suivant des plans cristallographiques à partir d'une phase liquide.

Le passage à l'état liquide ayant entraîné une homogénéité de composition sur des distances de quelques centaines de microns, on la retrouve sur les produits refroidis. Une homogénéisation, à l'échelle des oolithes, a déjà été remarquée dans l'aggloméré lorrain (2).

II - POROSITE

La porosité d'un échantillon n'est pas le simple rapport (volume de vide/volume total) mais la configuration de l'ensemble du réseau de pores. Nous n'en avons une approche que par les résultats donnés par différentes techniques expérimentales.

La porosité de l'aggloméré présente des aspects très différents suivant l'échelle à laquelle on l'étudie. Nous distinguons trois échelles.

Si on observe un gros bloc d'aggloméré (échelle 5 centimètres) il apparaît un réseau de gros pores interconnectés d'environ un centimètre. Quand on concasse ce bloc pour en diminuer la granulométrie, la porosité diminue. Au fur et à mesure que la granulométrie diminue, la porosité apparaît de plus en plus fermée.

La deuxième échelle est la porosité du grain d'aggloméré de dimension 5-8 mm qui est l'objet de cette étude. Une coupe métallographique indique immédiatement la présence de pores. Nous avons, conventionnellement, appelé cette porosité, visible au microscope optique (pores supérieurs à 10 microns), la macroporosité. Nous verrons qu'elle est fermée.

Il existe des pores plus petits invisibles au microscope. Nous avons appelé microporosité la porosité qui en résulte (pores inférieurs à 10 microns).

II.1 - Macroporosité

La porosité totale pour les pores supérieurs à 10 microns peut être mesurée par microscopie en utilisant la stéréologie, méthode qui permet d'étendre à l'espace à trois dimensions des déterminations effectuées sur une section.

L'oculaire utilisé est muni d'une grille permettant de compter les points situés dans les pores. Nous utilisons l'équation de base de la stéréologie (4) :

$$P_p = V_v$$

Le rapport P_p du nombre de points tombant dans une phase est égal au rapport V_v du volume de cette phase sur le volume total. Cette formule ne peut être exploitée que si elle est combinée aux méthodes statistiques.

Il est fondamental que la grille soit placée au hasard.

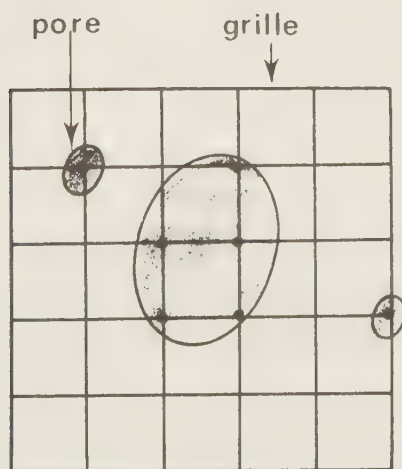


FIGURE III.1

Principe des mesures stéréologiques

Une grille de $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ contenant 400 points a été utilisée.

Nous avons simultanément examiné si la porosité varie d'un grain à l'autre ou s'il existe un gradient de porosité à l'intérieur des grains. Pour vérifier ce dernier point nous avons fait une coupe voisine de la surface et une autre proche du centre. La figure III.2 indique qu'il est possible ainsi de mettre en évidence un gradient de porosité.

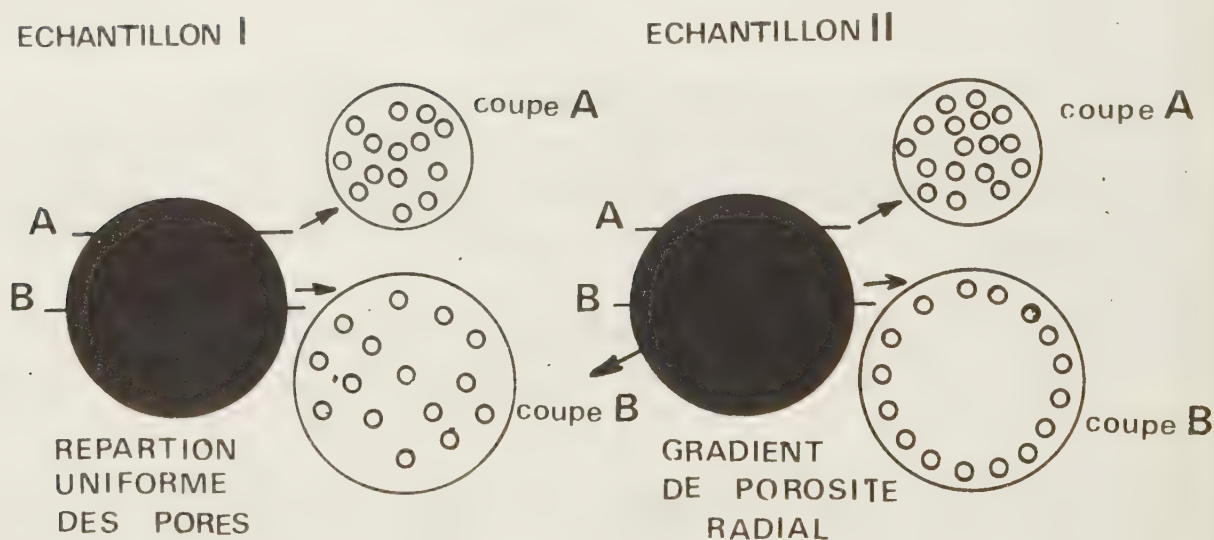


FIGURE III.2

Mise en évidence du gradient de porosité radial.

Nous avons fait une analyse de variance à trois dimensions (plusieurs positions de la grille sur chaque coupe) utilisant 80 mesures. Nous avons obtenu pour la porosité un intervalle de confiance à 95 % de $36,7 \pm 1,7$ % (test de Student Fisher). Nous n'avons pas mis en évidence de variation de porosité d'un grain à l'autre : $F' = 0,6$; $F \text{ SNEDECOR } (5\%) = 2,7$

ni de gradient de porosité dans un grain d'aggloméré :

$$F' = 2.25 ; F \text{ SNEDECOR (5\%)} = 4$$

Les pores apparaissent généralement circulaires au microscope. Cet aspect demeure quand on fait varier la mise au point et on peut penser qu'ils sont approximativement sphériques.

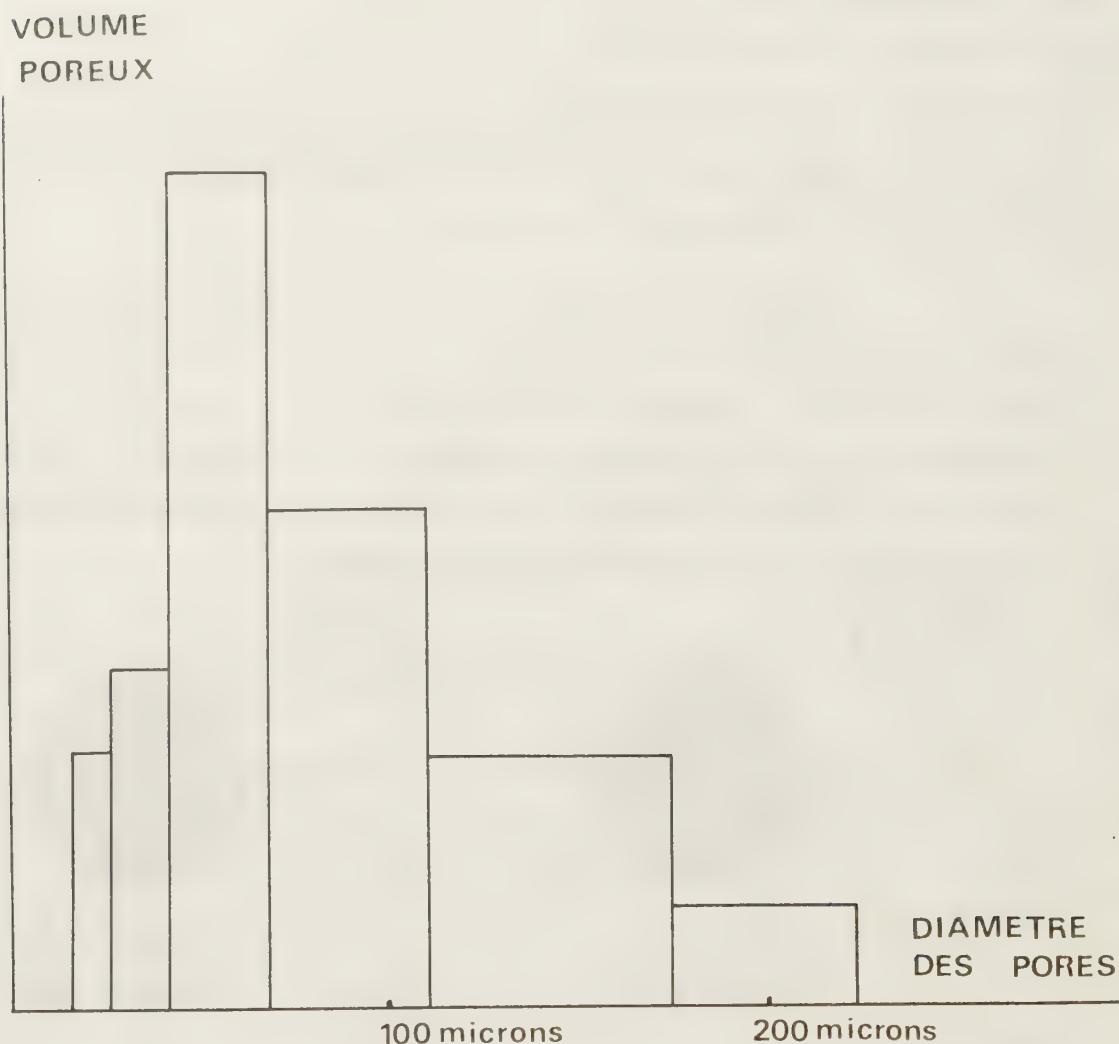
A partir d'une seule section, il n'est pas possible de connaître le volume d'un pore puisque le pore peut avoir été sectionné en surface ou au centre. Cependant, les techniques de la stéréologie permettent de remonter d'une distribution de diamètres à une distribution de volumes. Pour obtenir l'histogramme de la figure III.3, nous avons utilisé une méthode (1) fondée sur les hypothèses suivantes :

- la distribution des particules est statistiquement uniforme, ce qui est justifié par l'étude précédente.
- les particules ont la même forme supposée sphérique.
- les particules sont orientées au hasard. Les pores étant sphériques il n'y a pas d'influence de l'orientation.

L'histogramme permet de constater que 85 % de la porosité est constituée par des pores ayant un diamètre compris entre 30 et 180 microns.

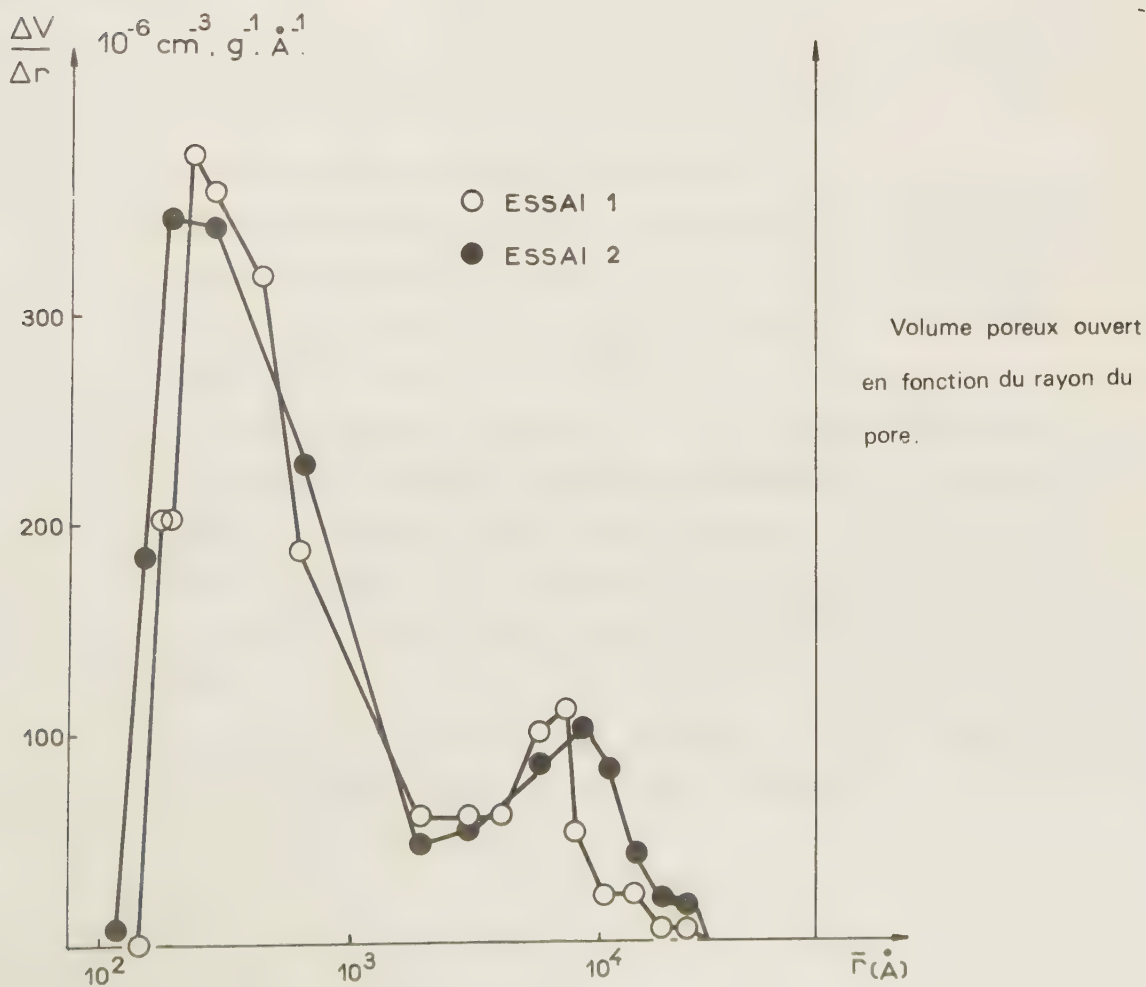
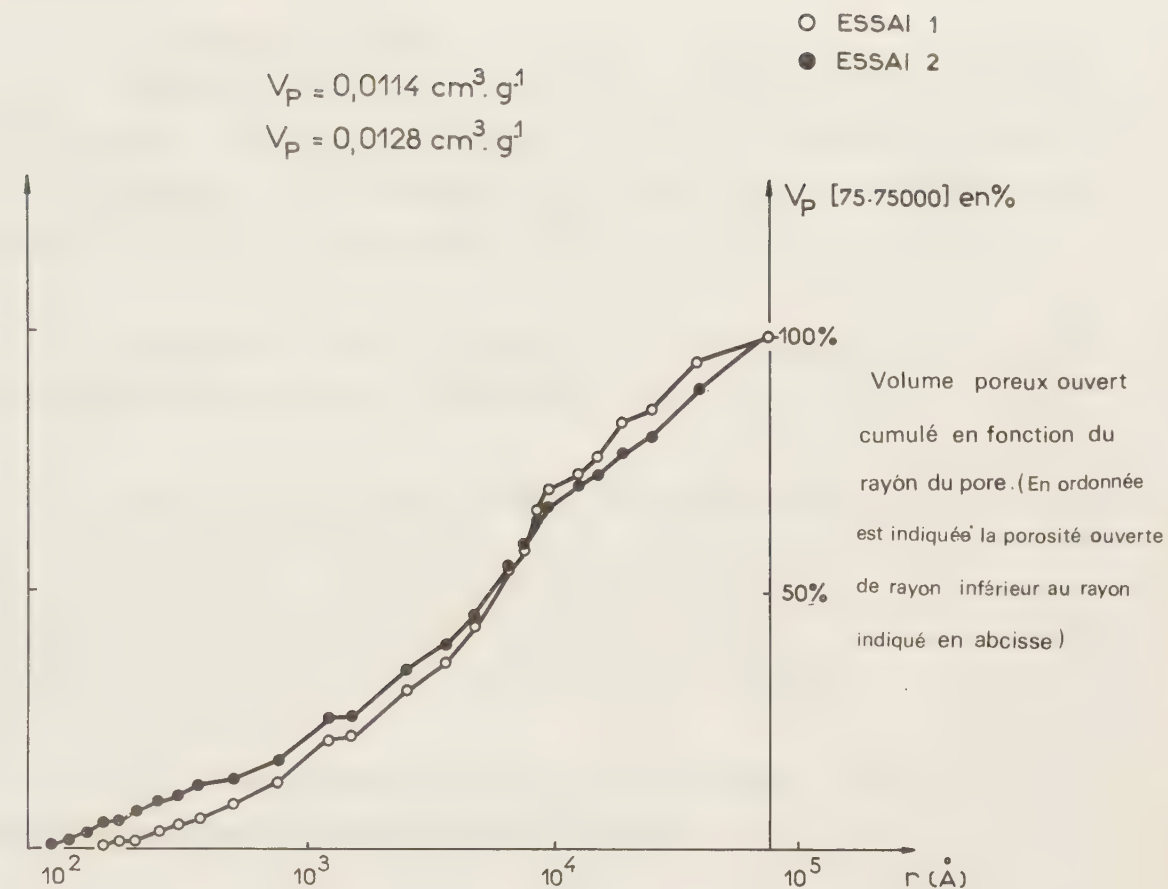
L'observation au microscope optique permet de conclure que les grains d'aggloméré de granulométrie 5 à 8 mm présentent une porosité importante de l'ordre de 35 %. La plus grande partie de cette porosité est constituée par des pores sensiblement sphériques et de diamètre compris entre 20 et 200 microns.

Il est extrêmement important pour l'étude de réduction de savoir si ces pores sont isolés ou interconnectés entre eux par un réseau de fissures. Un problème crucial se pose : la porosité importante de l'aggloméré est-elle ouverte ou fermée ?



La porosité totale, somme des porosités ouverte et fermée n'a été déterminée par microscopie que pour les pores de diamètre supérieur à 20 microns. Elle est mesurée avec une grille placée à l'intérieur du contour apparent du grain d'aggloméré. Les limites du volume apparent sont à l'origine d'incertitudes dans les mesures. L'évaluation risque d'être surestimée au voisinage de la surface du grain. Il est nécessaire de déterminer avec précision le volume apparent. L'instrument utilisé à cette fin est le porosimètre SK (5). Cet appareil permet de mesurer le volume apparent grâce à un liquide qui ne pénètre pas dans les pores de diamètre 1 mm c'est-à-dire la dimension de la grille utilisée dans la méthode optique.

FIGURE III-4





Le principe des mesures consiste à déterminer le volume d'un fluide, ici le mercure qui complète le remplissage d'un récipient jaugé contenant la substance à étudier. Le diamètre limite de pénétration du mercure est lié à la pression P , à la tension superficielle σ et à l'angle de contact liquide-solide θ par la loi de Jurin $d = \frac{4\sigma}{P} \cos\theta$.

Le mercure, sous vide primaire, ne pénètre que dans les pores dont le diamètre est supérieur à 2000 microns (5).

Nous avons effectué 4 mesures sur des masses de 150 g environ. La densité obtenue = $3,284 \pm 0,034$ (intervalle de confiance à 95 % obtenu par le test de Student Fisher) lorsque le mercure est sous vide. Sous pression atmosphérique, le mercure peut pénétrer dans les pores de diamètre supérieur à 15 microns et la densité obtenue est alors $3,456 \pm 0,080$.

En prenant comme base des calculs $V(\text{mercure vide}) = 100$, on obtient un volume poreux ouvert de $5,0 \pm 1,6 \%$.

La porosité ouverte, pour les pores $>15 \text{ mm}$ obtenue ci-dessus est faible comparée aux 36,7 % de la porosité totale. Cependant, les pores de diamètre inférieur ont encore des possibilités de transport considérable. On sait aussi que les mécanismes de transfert de gaz changent avec la taille des pores (6).

- diffusion gazeuse au-dessus de 1000 Å
 - diffusion en régime de Knudsen entre 10 Å et 1000 Å . Elle se produit quand la probabilité de choc entre la molécule gazeuse et la paroi du pore est plus grande que la probabilité de choc entre les molécules.
 - diffusion activée en-dessous de 10 Å . C'est un mécanisme intermédiaire entre le régime de Knudsen et le régime de diffusion en phase solide dans un réseau cristallin. La molécule gazeuse a les dimensions du pore et la diffusion ne peut se faire qu'avec l'aide de l'agitation thermique (7)
- (8).

Une connaissance précise de la porosité et de la répartition en taille des pores de diamètre inférieur est donc nécessaire.

II.2 - Microporosité

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Madame BASTICK par le Docteur Molleyre. La distribution en taille des pores de diamètre compris entre 150 Å et 150.000 Å a été obtenue par porosimétrie au mercure. Le volume de mercure qui pénètre sous pression dans les pores du matériau (au préalable dégazé et immergé dans le mercure sous pression atmosphérique) est mesuré dilatométriquement et enregistré en fonction de la pression. Cette pression équilibre les forces capillaires dans les pores ce qui permet de connaître leur diamètre. Le volume poreux ouvert cumulé est représenté en ordonnée sur la *figure III.4* en fonction du rayon du pore r . La précision des mesures est évaluée par deux essais sur des échantillons différents. Les résultats obtenus démontrent en outre que le produit est homogène. On peut constater que la porosité ouverte pour les pores de diamètre compris entre 15 μm et 150 Å est faible. Les résultats précédents permettent d'obtenir le volume poreux ouvert en fonction du rayon. Il y a deux familles de pores l'une de rayon moyen 200 Å et l'autre 1000 Å.

Pour mesurer la porosité ouverte correspondant aux pores de dimension inférieure à 150 Å il faut utiliser un gaz. Nous avons cherché l'importance des pores les plus petits. Le faible diamètre moléculaire (2 Å) et les faibles capacités d'adsorption de l'hélium à 30°C permettent d'atteindre la densité vraie d'un corps poreux. Le principe de la méthode revient à jauger une cellule pycnométrique par un volume d'hélium, lorsqu'elle est vide et lorsqu'elle contient un échantillon de masse connue.

La densité mesurée à l'hélium de 3,775 permet par comparaison avec la densité mesurée avec du mercure sous vide d'obtenir la porosité ouverte de l'aggloméré comprise entre 2 Å et 2 mm :

$$\text{Porosité ouverte} = 100 \left(1 - \frac{d(\text{mercure sous vide})}{d_{\text{hélium}}} \right) = 13 \%$$

Cette porosité ouverte est très inférieure à la porosité totale mesurée par microscopie optique.

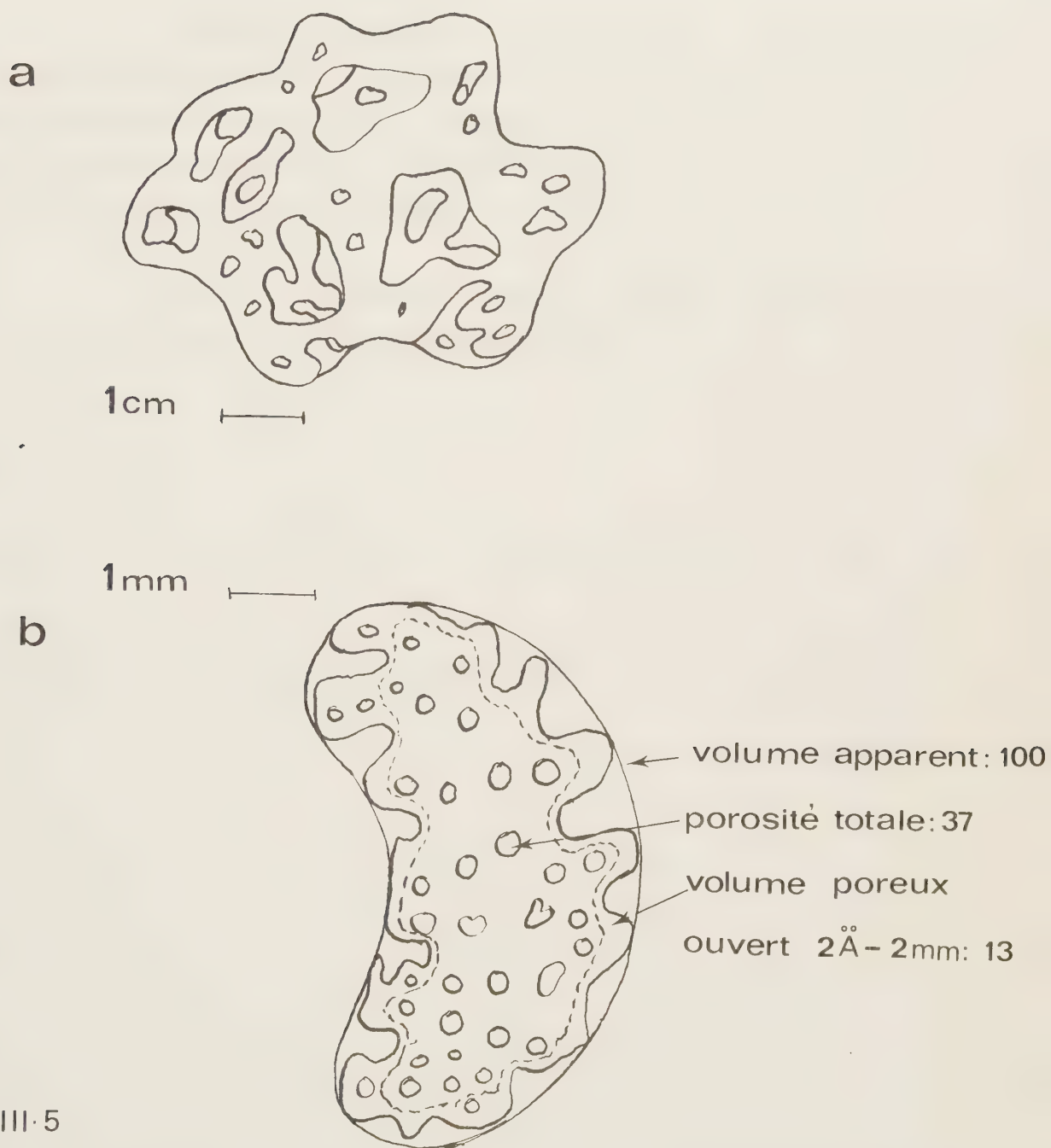


FIGURE III-5

Représentation schématique à deux échelles différentes de la porosité de l'aggloméré lorrain.

a Dans le gros bloc d'aggloméré les pores sont interconnectés

b La porosité des grains étudiés (granulométrie 5-8 mm) est en grande partie fermée.



Ce résultat démontre que la plupart des pores de l'aggloméré sont inaccessibles aux gaz à la température ambiante. A moins d'une transformation profonde de la nature de la gangue à haute température, les transferts gazeux nécessaires à la réduction ne pourraient se faire que par un mécanisme de diffusion activée.

La figure III.5 résume de façon schématique les observations que nous avons effectuées sur l'aggloméré lorrain.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) A. HAAS, G. MATHERON, J. SERRA *Annales des Mines* XI novembre (1967) 735
- (2) A. RIST *L'aggloméré lorrain au microscope (Revue de Métallurgie) n° spécial 15.10.1961*
- (3) P. AURY *Thèse, Nancy, (1962)*
- (4) STEREOLOGY *Proceedings of the international congress for stereology Chicago 1967*
- (5) J. BARON *L'emploi du porosimètre S K pour les mesures de porosité de produits réfractaires.*
Bull. Soc. Fr. Céram. Octobre 1956, 25
- (6) D. DUTILLOY, P.C. GHOSH et
A. RIST *Revue Métallurgie* 61 (1964) 12, 1043-60
- (7) P.C. CARMAN *Flow of gases through porous media*
London Butterworths Scientific publications (1956)
- (8) W. JOST *Diffusion in solids, liquids and gases*
New York (1952)

DEUXIEME PARTIE

REDUCTION DE L' AGGLOMERE

CHAPITRE IV - REDUCTION EN LIT FIXE

CHAPITRE V - MODELE DE LA REDUCTION DE L'AGGLOMERE

CHAPITRE VI - APPLICATION INDUSTRIELLE : REDUCTION A CONTRE COURANT

Le fonctionnement du haut fourneau est en grande partie déterminé par le passage du gaz à travers la colonne d'aggloméré. Cet écoulement dépend des caractéristiques macroscopiques du lit d'aggloméré qui doit contenir le moins de fines (inférieures à 5 mm) possible pour ne pas diminuer la perméabilité aux gaz ni favoriser les accrochages. Ces caractéristiques sont liées à la granulométrie et à la résistance mécanique. Les aspects aérodynamiques et mécaniques ne seront pas abordés dans notre étude.

Si la morphologie joue un rôle important au cours de la réduction, ce rôle ne doit cependant pas masquer celui de la nature des phases dans l'aggloméré. La distinction entre qualités mécaniques et morphologiques d'une part, qualités chimiques d'autre part, est partiellement conventionnelle. Il y a de fortes interactions entre ces facteurs : la résistance mécanique d'un aggloméré dépend en grande partie de la composition et de la scorification de la gangue.

Dans cette étude, nous avons étudié les mécanismes de réduction du grain à une échelle inférieure au centimètre qui reflète le "comportement chimique" de l'aggloméré. Les mécanismes de réduction dépendent des essais choisis. Pour faciliter l'interprétation, nous avons d'abord étudié le comportement des grains d'aggloméré dans l'hydrogène pur avec un débit supérieur au débit critique, c'est-à-dire dans des conditions où l'arrivée du gaz à la surface du grain ne contrôle pas la réduction. Les caractéristiques de réduction observées nous ont conduit à proposer un modèle.

Les conditions de réduction choisies favorisent l'approche théorique de la réduction au niveau du grain d'aggloméré mais sont très éloignées des conditions de fonctionnement du haut fourneau puisqu'elles correspondraient à une mise au mille de coke infinie ! Nous avons examiné, par spectrométrie Mössbauer, l'évolution des phases au cours de la réduction dans un four Borist (1 à 3). Ce dispositif à contre-courant constitue le test qui simule le mieux la réduction indirecte dans le haut fourneau. Le modèle mis au point à partir de l'étude en lit fixe nous permet d'interpréter les résultats obtenus.

CHAPITRE IV

REDUCTION EN LIT FIXE

La réduction de l'aggloméré peut être contrôlée par plusieurs phénomènes : l'écoulement gazeux entre les grains, la diffusion de la molécule de gaz réducteur à travers la couche limite, la diffusion dans la gangue, la réaction chimique sur les cristaux d'oxyde, la diffusion de la molécule oxydée dans la gangue, la diffusion dans la couche limite. Chacune de ces étapes est elle-même constituée par l'enchevêtrement de nombreux processus élémentaires. Bien que les résultats ne soient pas directement applicables au haut fourneau, nous avons préféré, dans une première étape, étudier la réduction de l'aggloméré soumis à un important débit de gaz réducteur. Ce débit est tel que l'arrivée de gaz réducteur à la surface ne limite pas la réduction. L'influence de la diffusion en phase gazeuse est ainsi éliminée et seuls les mécanismes suivants interviennent : diffusion des gaz dans la gangue, réaction chimique de réduction.

L'étude cinétique de la réduction de l'aggloméré dans ces conditions a été effectuée par Aury (4) : des échantillons de 100 g d'aggloméré de granulométrie 5-8 mm, représentative de l'aggloméré enfourné dans le haut fourneau, ont été réduits à divers taux par H_2 et CO pur avec un débit supérieur au débit critique déterminé expérimentalement. Les courbes de réduction (perte de poids et analyse chimique) ont été obtenues dans un intervalle de température de $125^\circ C$. Le tracé des courbes $\text{Log (VR)} = f(\frac{1}{T})$ où VR est la vitesse de réduction (perte de poids d'oxygène) pour différents taux de réduction a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réduction. Aury a obtenu une énergie d'activation de 23 ± 2 kcal/mole pour la réduction par H_2 et 11 ± 1 kcal/mole pour la réduction par CO. L'auteur a comparé ces valeurs à d'autres énergies d'activation : 1 kcal/mole pour la diffusion en phase gazeuse, 35 kcal/mole pour la diffusion en phase solide, de 12 à 15 kcal/mole pour la réduction des oxydes

de fer par H_2 , 8 kcal/mole pour la réduction par CO.

Aury a conclu que ce ne sont pas les phénomènes précédents qui règlent la vitesse de réduction des agglomérés, mais la diffusion du gaz dans la gangue. D'après cet auteur, "cette pénétration dans la gangue apparemment amorphe, est rendue possible grâce à une modification de la structure de cette phase sous l'effet de la température". Nous verrons dans le chapitre suivant que nous ne partageons pas entièrement cette conclusion d'Aury.

L'auteur a testé son hypothèse en soumettant l'aggloméré à des traitements thermiques par gaz inerte (N_2) qui, comme on l'espère, modifient peu la nature des oxydes. Il a observé un net changement dans la cinétique de réduction : l'influence de la gangue est confirmée.

Aury a défini l'énergie d'activation à partir de la vitesse de réduction pour un taux d'avancement donné. Cette définition est meilleure que la méthode, la plus usuelle, fondée sur le temps nécessaire pour que la réaction atteigne un taux de transformation donné (5). Cependant l'intervalle de température utilisé, 125°C, nous semble limité pour déterminer la signification d'une énergie d'activation apparente, surtout pour un matériau complexe comme l'aggloméré où de nombreux processus élémentaires peuvent intervenir au cours de la réduction.

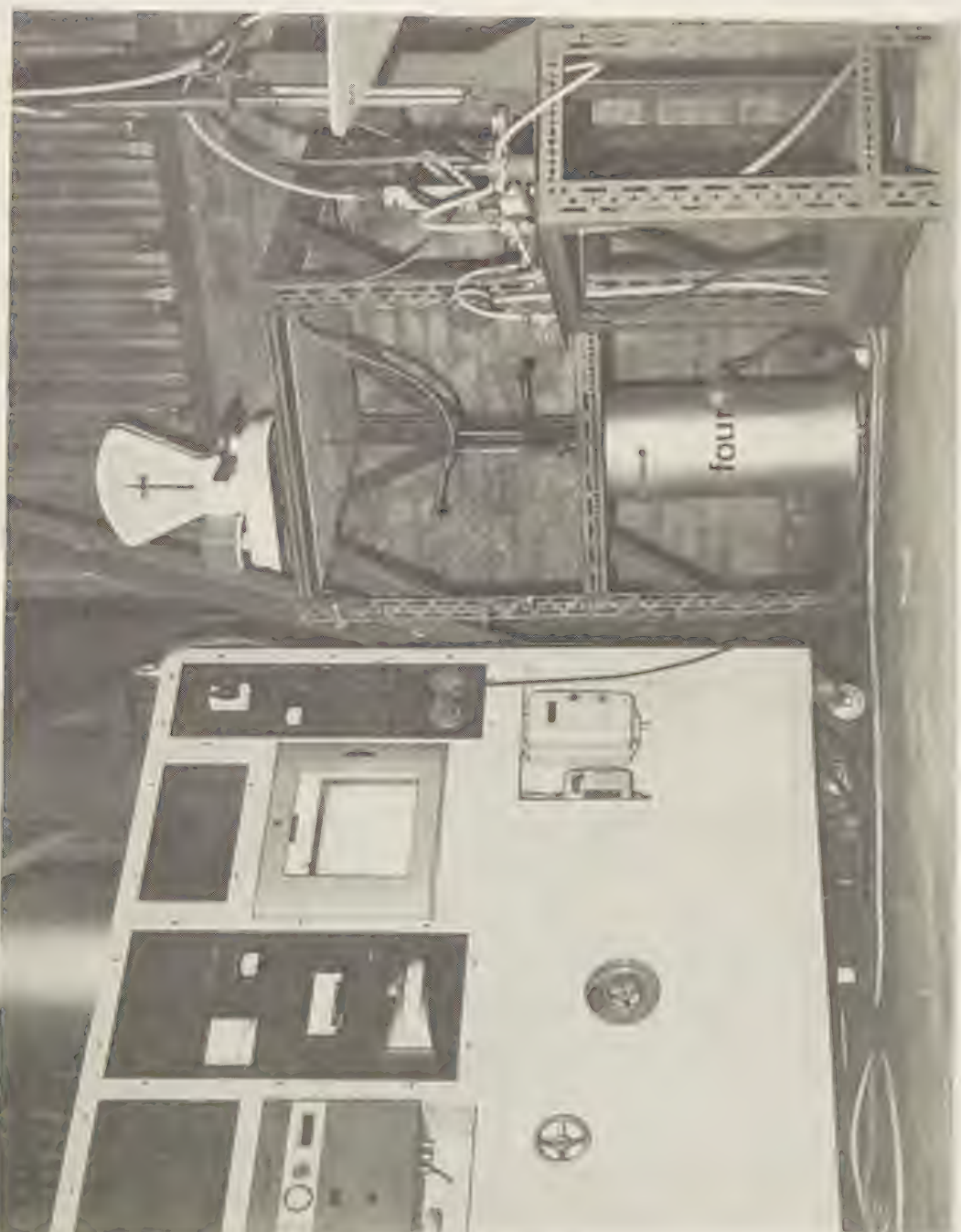
D'autre part, l'examen de différents résultats révèle une grande dispersion de l'énergie d'activation de la magnétite et de la wüstite suivant les conditions de réduction.

Notre approche est rendue plus directe par des techniques expérimentales plus fines que la simple étude de la perte de poids. L'effet Mössbauer a été notre principale méthode de mesure.

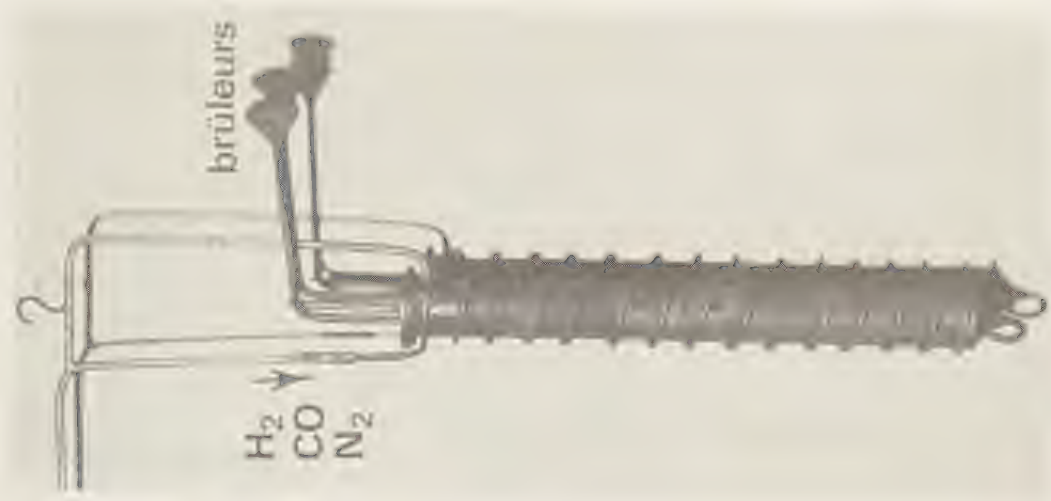
I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

I.1 - Appareillage

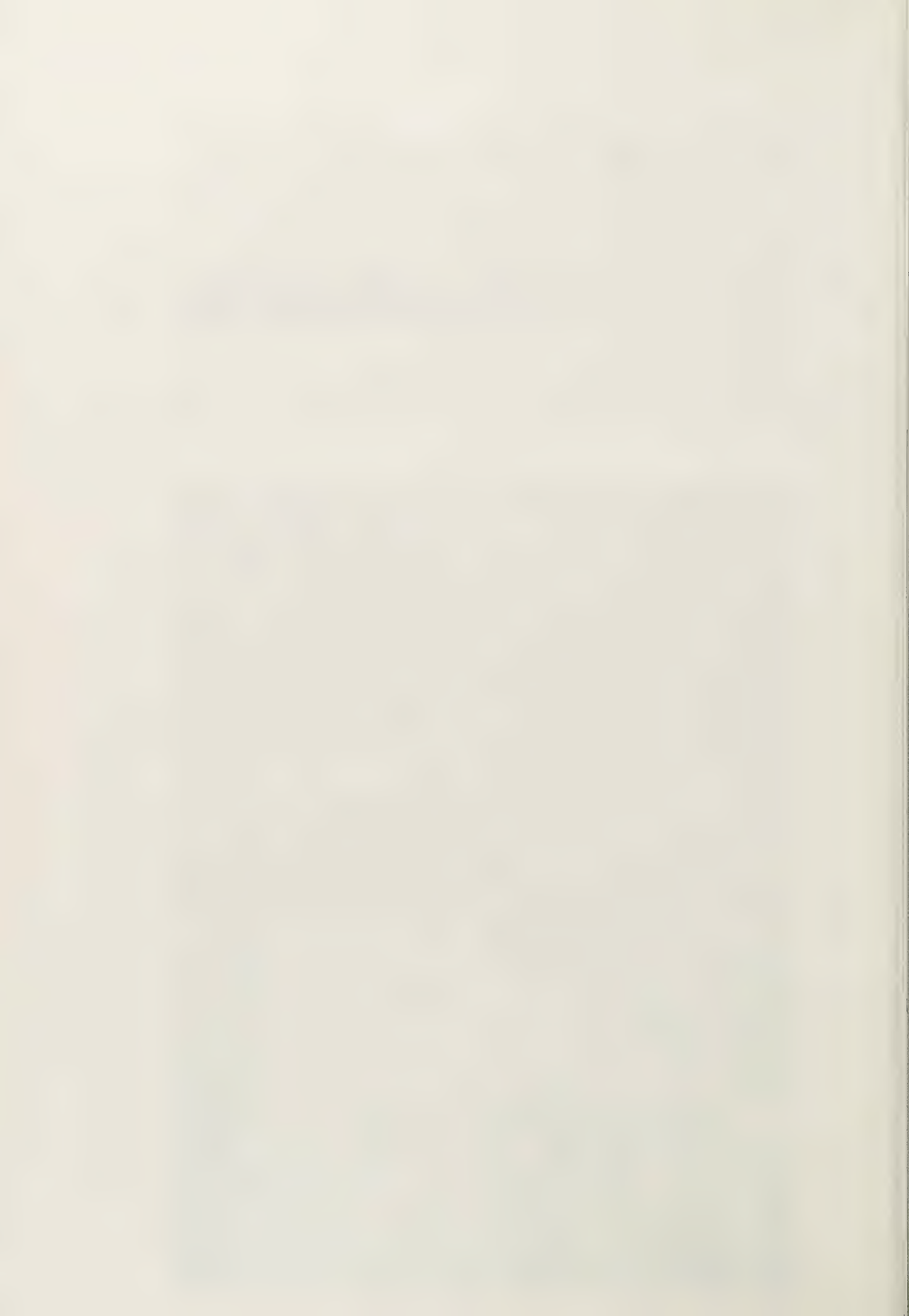
L'appareillage est comparable à celui d'Aury. Une nacelle en inconel (72 % Ni, 17 % Cr, 8 % Fe) est suspendue au fléau d'une balance (*figure IV.1*).



Vue générale de l'installation de réduction en lit fixe.



Réacteur



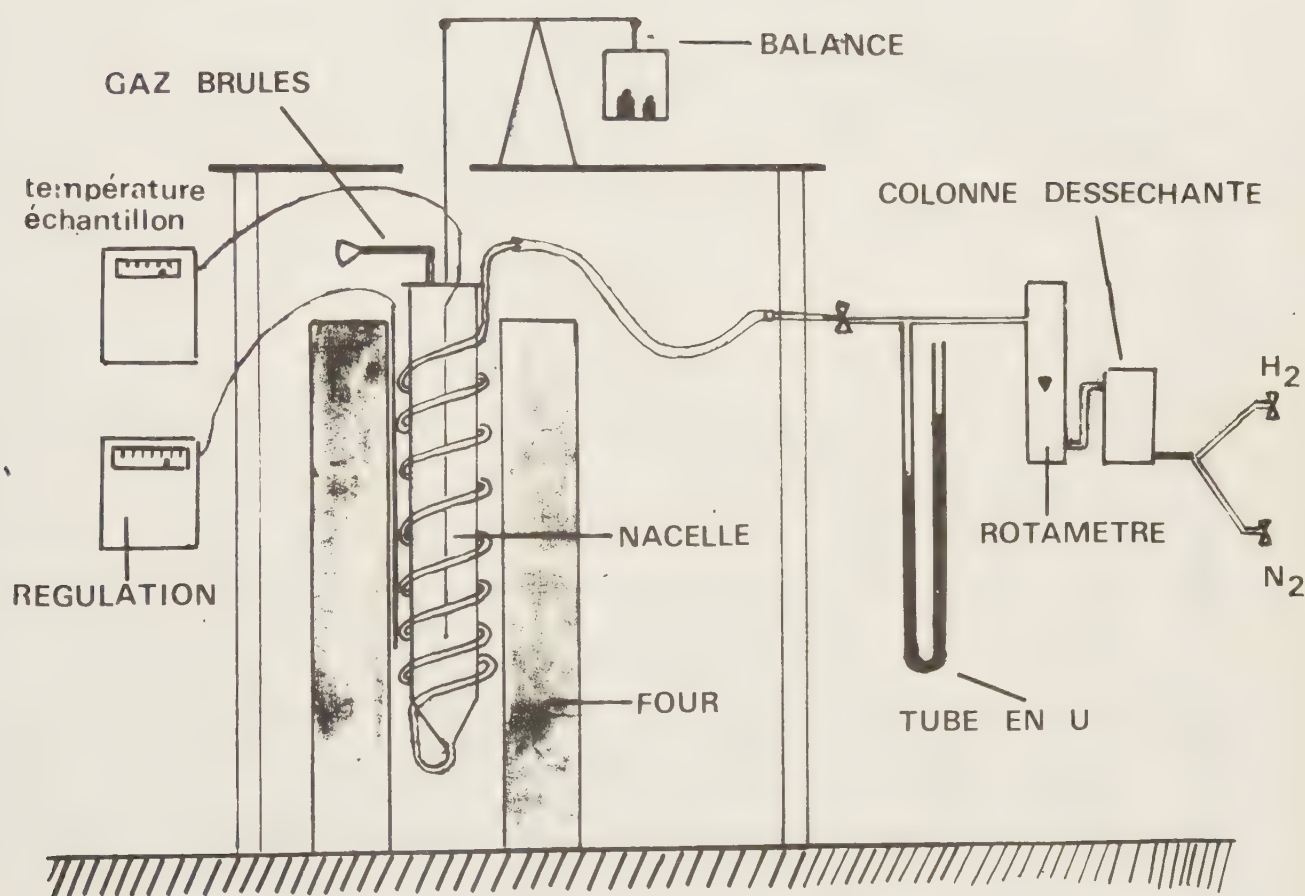


FIGURE IV.1

Schéma du dispositif utilisé pour mesurer la perte de poids lors de la réduction.

Les gaz pénètrent dans la nacelle après avoir été préchauffés dans un serpentin enroulé autour du corps de la nacelle évitant ainsi un abaissement de la température par le gros débit de gaz nécessaire. Leur passage sur une couche de perles d'alumine améliore ce préchauffage. La température mesurée directement sur l'échantillon d'aggloméré est enregistrée.

I.2 - Choix du débit de gaz

Pour éliminer le processus de diffusion des gaz dans la couche limite, il faut assurer un débit suffisant pour que la réduction ne soit pas limitée par l'arrivée du gaz réducteur sur les grains d'aggloméré. Ce débit est déterminé expérimentalement.

Nous avons utilisé des échantillons de 200 g d'aggloméré de granulométrie 5-8 mm. Les débits sont mesurés en Nm^3 (à la température ambiante sous pression atmosphérique). Les résultats des essais préalables pour la détermination du débit utilisé sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

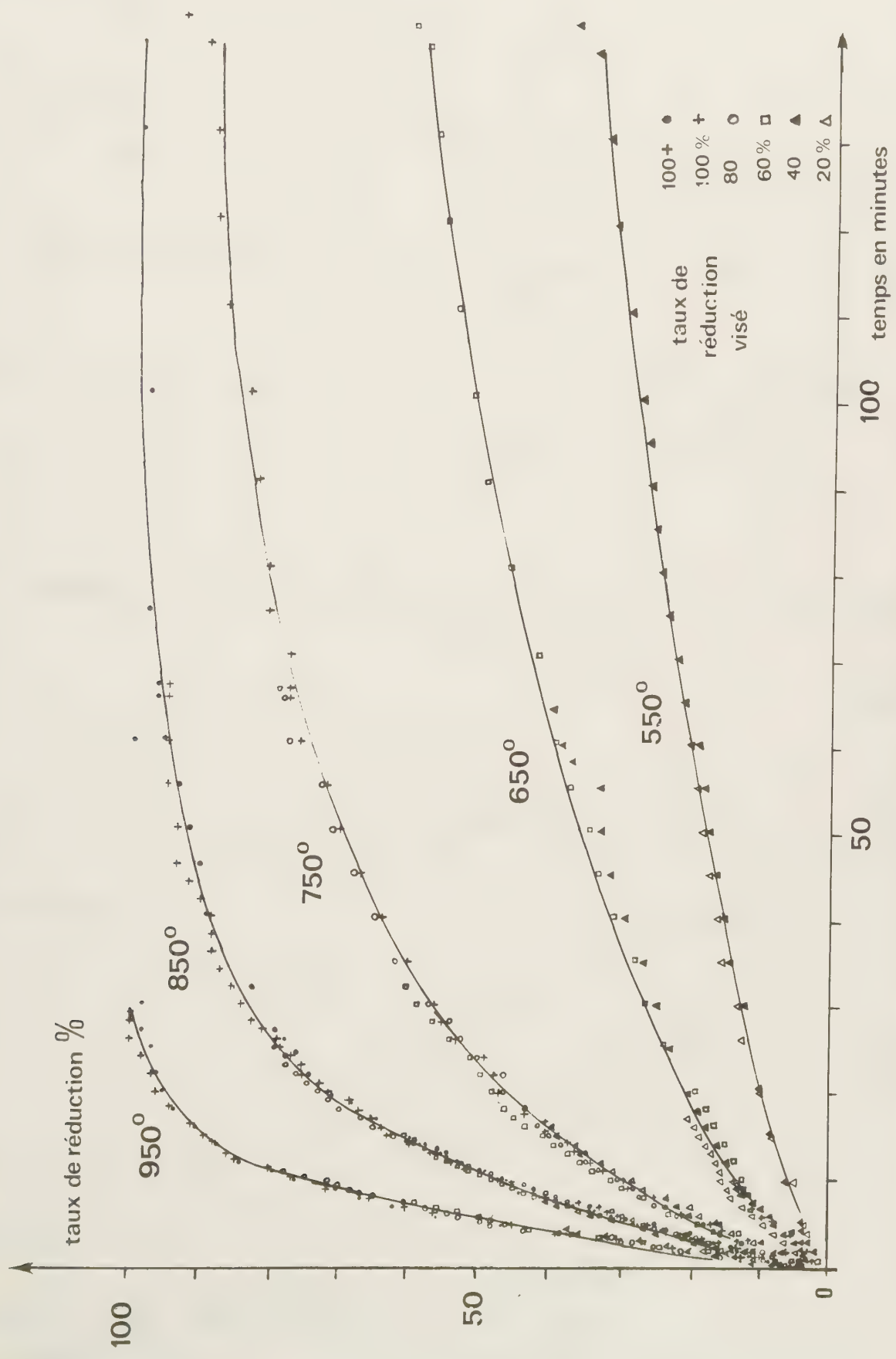
Tableau IV.₁

Choix du débit d'hydrogène $T = 950^\circ\text{C}$

Perte de poids g.	$0,5 \text{ m}^3\text{N/h}$	$1 \text{ m}^3\text{N/h}$	$1,35 \text{ m}^3\text{N/h}$
5 g	2 mn	1 mn 20 s	1 mn 20 s
10	4 mn 30 s	3 mn 40 s	3 mn 10 s
15	7 mn	5 mn 40 s	5 mn 45 s
20	10 mn 45 s	8 mn 30 s	8 mn 10 s
25	15 mn	12 mn	11 mn 50 s
28	19 mn 45 s	16 mn	15 mn 40 s
30	27 mn	22 mn	21 mn 40 s
31	34 mn	26 mn	25 mn 30 s
31,5	47 mn		

Comme la vitesse de réduction n'augmente pas lorsque le débit d'hydrogène passe de $1 \text{ m}^3\text{N/h}$ à $1,35 \text{ m}^3\text{N/h}$, nous avons choisi pour les essais un débit de $1 \text{ m}^3\text{N/h}$. Ce débit est a fortiori suffisant pour les températures inférieures à 950°C .

FIGURE IV-2



Courbes de perte de poids par réduction d'un aggloméré lorrain, hydrogène pur.



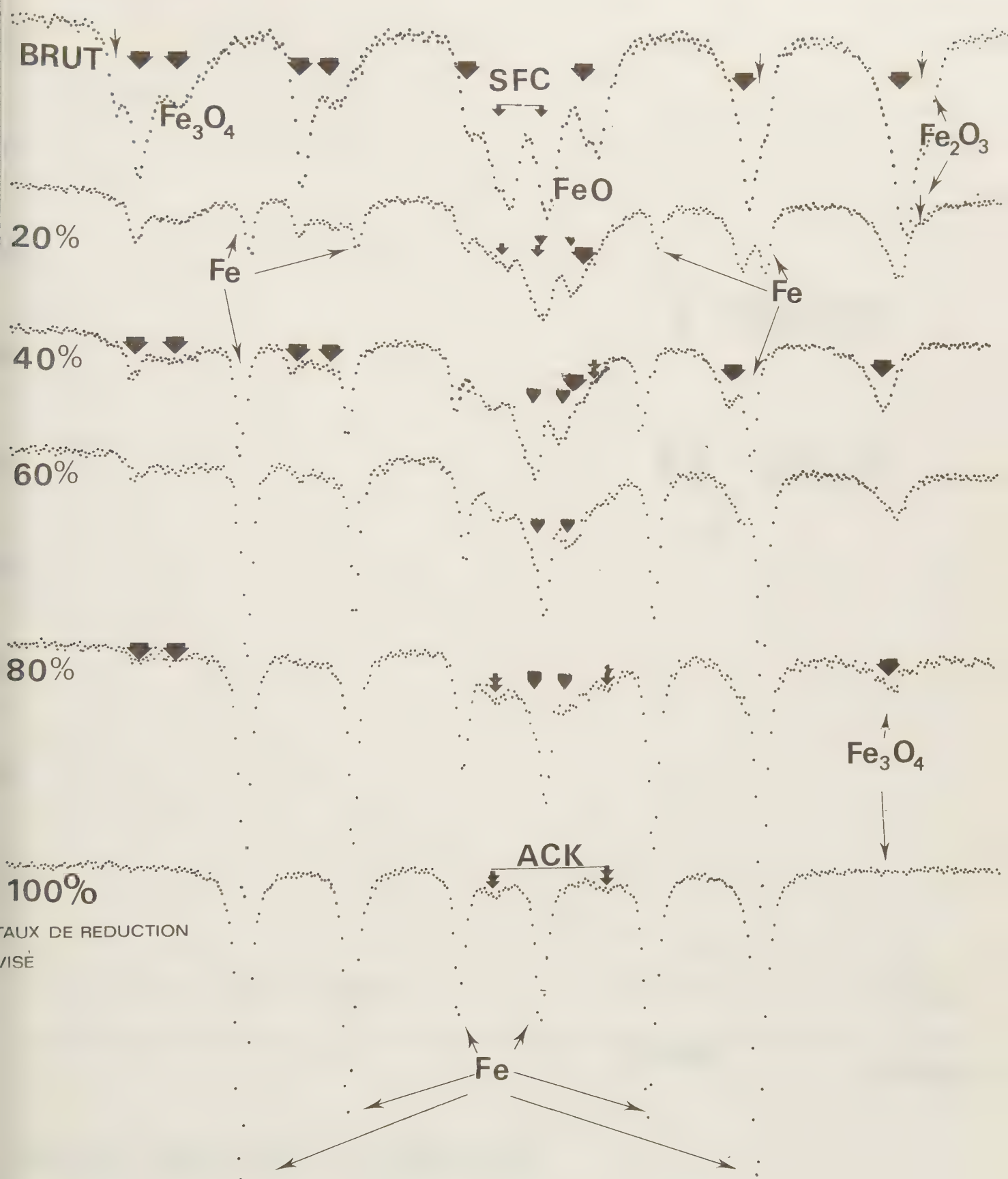


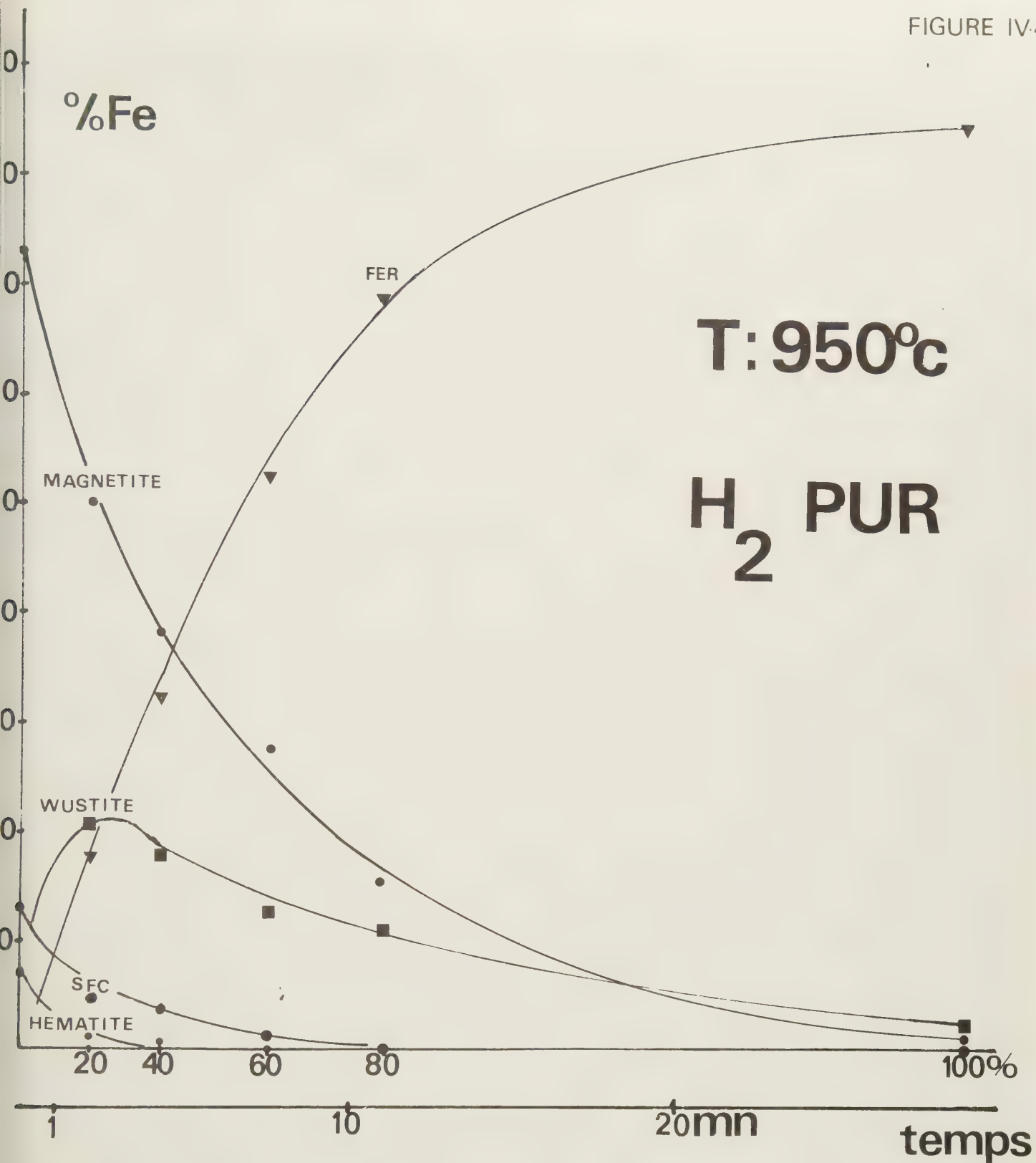
figure IV.3

REDUCTION H_2 PUR
T: 950°C

SPECTRES MÖSSBAUER D'AGGLOMERE REDUIT
A DIFFERENTS TAUX DE REDUCTION

- ▼ Fe_3O_4
- ↑ Fe_2O_3
- ⬆ SFC silico-ferrite de calcium
- ⬇ ACK ackermanite
- ▲ FeO wüstite





AGGLOMERE LORRAIN

Evolution des phases en fonction
du temps de réduction

Résultats de spectrométrie MOSSBAUER



FIGURE IV-5

AGGLOMERE BRUT

Fe_2O_3 02%

REDUIT H_2 20%
t 950°

REDUIT H_2 40%
t 950°

REDUIT H_2 60%
t 950°

REDUIT H_2 100%
t 950°

Fe_3O_4 400

SFC
 FeO 200

Fe_2O_3 113

25°

Fe_3O_4

25°

Fe_3O_4

25°

Fe_3O_4

25°

Fe_2O_3 110

Fe_2O_3 311

$SeFeC$

FeO 111

Fe_2O_3

Fe_3O_4

FeO

Fe_3O_4

Fe_2O_3

FeO

Fe_3O_4

FeO

ACK Fe_3O_4

Fe_2O_3 104

Fe_3O_4 220

SFC

SFC

Fe_3O_4

ACK.

Fe_2O_3

ACK.

Fe_3O_4

ACK.

Fe_2O_3

ACK.

ACK.

Fe_3O_4

ACK.

ACK.

Fe_3O_4

ACK.

ACK

DIFFRACTION DES RAYONS X SUR DES ECHANTILLONS REDUITS



I.3 - Mode opératoire

Le four est porté à la température de l'essai. La cellule de réaction, parcourue par un courant d'azote, est plongée dans le four. Après vingt minutes de stabilisation de la température, on remplace l'azote par l'hydrogène.

La perte de poids est contrôlée par la balance. Lorsque le taux de réduction visé (20 %, 40 %, 60 %, 80%) est atteint, on effectue la trempe en plongeant la nacelle dans un récipient d'eau et en soufflant un violent courant d'azote.

Les essais ont été faits à 550, 650, 750, 850, 950°C. Les courbes de perte de poids des différents essais sont représentées sur *la figure IV.2*.

Les produits réduits sont broyés et mis en poudre pour l'étude par effet Mössbauer et rayons X. Plusieurs grains sont conservés pour l'étude au microscope optique et à la microsonde.

Nous avons effectué l'étude des produits réduits selon la même méthode que celle qui a été utilisée pour l'aggloméré brut.

Dans une première partie, nous avons étudié qualitativement et quantitativement l'évolution des phases. La technique principale d'investigation est l'effet Mössbauer. Dans une seconde partie, la microsonde et le microscope optique nous ont permis de préciser la morphologie de l'aggloméré réduit.

II - REDUCTION DES PHASES DE L'AGGLOMERE

Après des traitements de réduction à différents taux effectués entre 550 et 950°C, on prend un spectre Mössbauer à la température ambiante. Les résultats obtenus après traitement à 950°C et après traitement à 750°C sont représentés sur *les figures IV.3 et IV.6*. L'ensemble des résultats de spectrométrie est consigné dans le tableau IV.2. L'évolution des phases en fonction du taux et de la durée de la réduction déduite des résultats de spectrométrie est représentée sur *la figure IV.4* pour le traitement à 950°C et sur *la figure IV.7* pour le traitement à 750°C. Les diffractogrammes de rayons X

sont fournis par la figure IV.5.

La comparaison des résultats de spectrométrie Mössbauer avec les résultats des analyses chimiques est illustrée par le tableau IV.2. Les spectres Mössbauer indiquent la disparition progressive des oxydes initiaux et l'apparition de nouvelles phases : fer, wüstite, silicate.

II.1 - Magnétite

La magnétite est réduite plus lentement que l'hématite et les ferrites de calcium. Elle est dosée à partir des raies aux positions 7.80 et 8.15 mm/s sur l'aggloméré brut. L'incertitude augmente lorsque le taux de réduction augmente.

Il subsiste une quantité importante de magnétite sur les produits très réduits (taux de réduction visé 100 %). Cette quantité est d'autant plus importante que la température est plus basse.

II.2 - Hématite

La réduction de l'hématite est rapide. Elle ne peut plus être dosée par spectrométrie Mössbauer à partir des échantillons réduits à 40 % : la quantité d'hématite restante est alors inférieure à 1 %.

II.3 - Silicoferrite de calcium

Les pics d'absorption des ferrites de calcium sont superposés aux pics du fer 3^{+} de la gangue et à un pic de la wüstite. Le dosage que nous avons utilisé est expliqué dans le paragraphe suivant consacré à la gangue. La quantité de silico-ferrites de calcium est obtenue par différence et l'incertitude est élevée.

Quels sont les mécanismes de réduction des ferrites de calcium ? A un taux déterminé de réduction il est impossible de savoir à partir des spectres Mössbauer quelle proportion de silicoferrites de calcium est sous forme de wüstite ou de fer puisque la magnétite et l'hématite se réduisent simultanément. Cependant nous verrons, grâce aux tests de réduction à

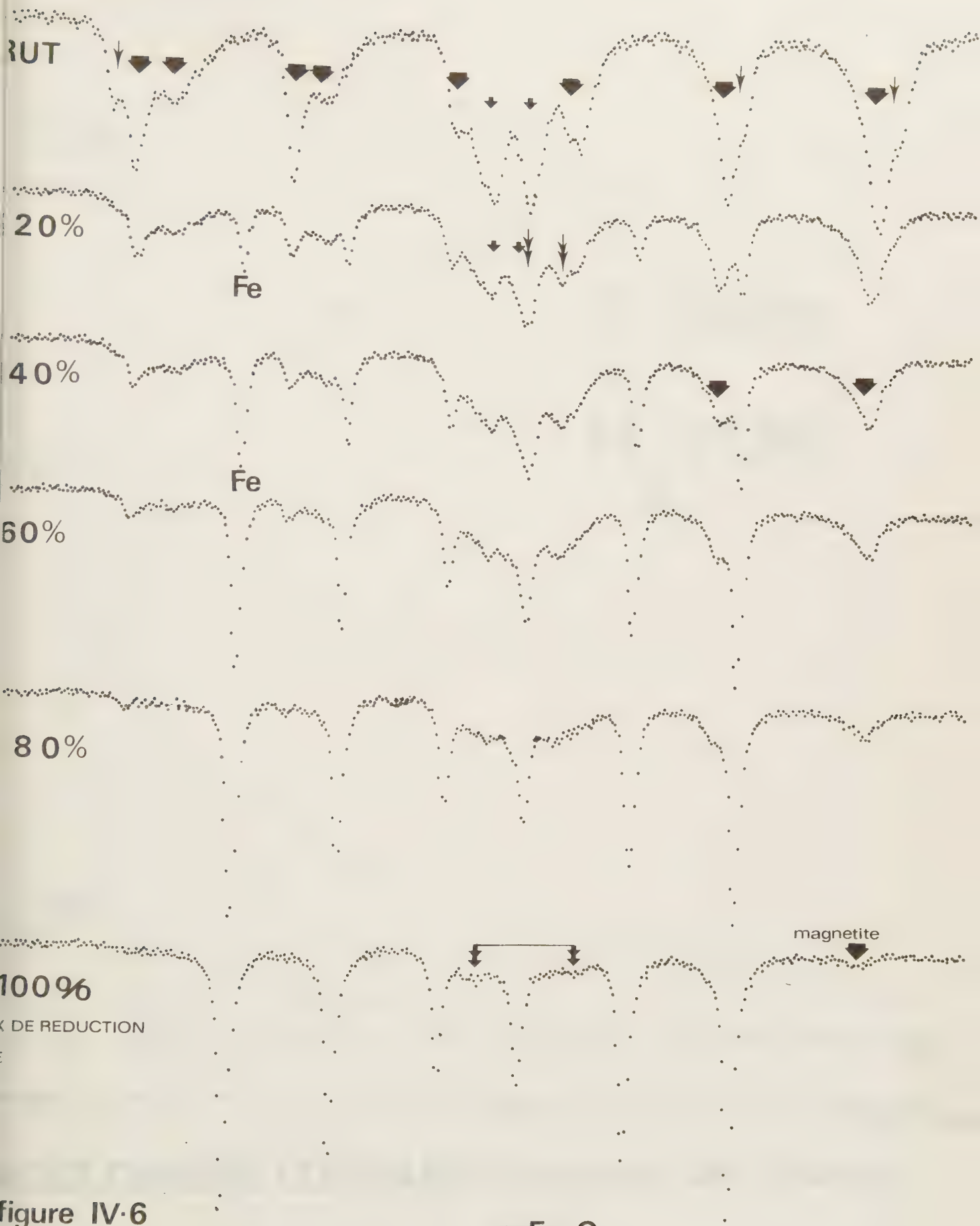


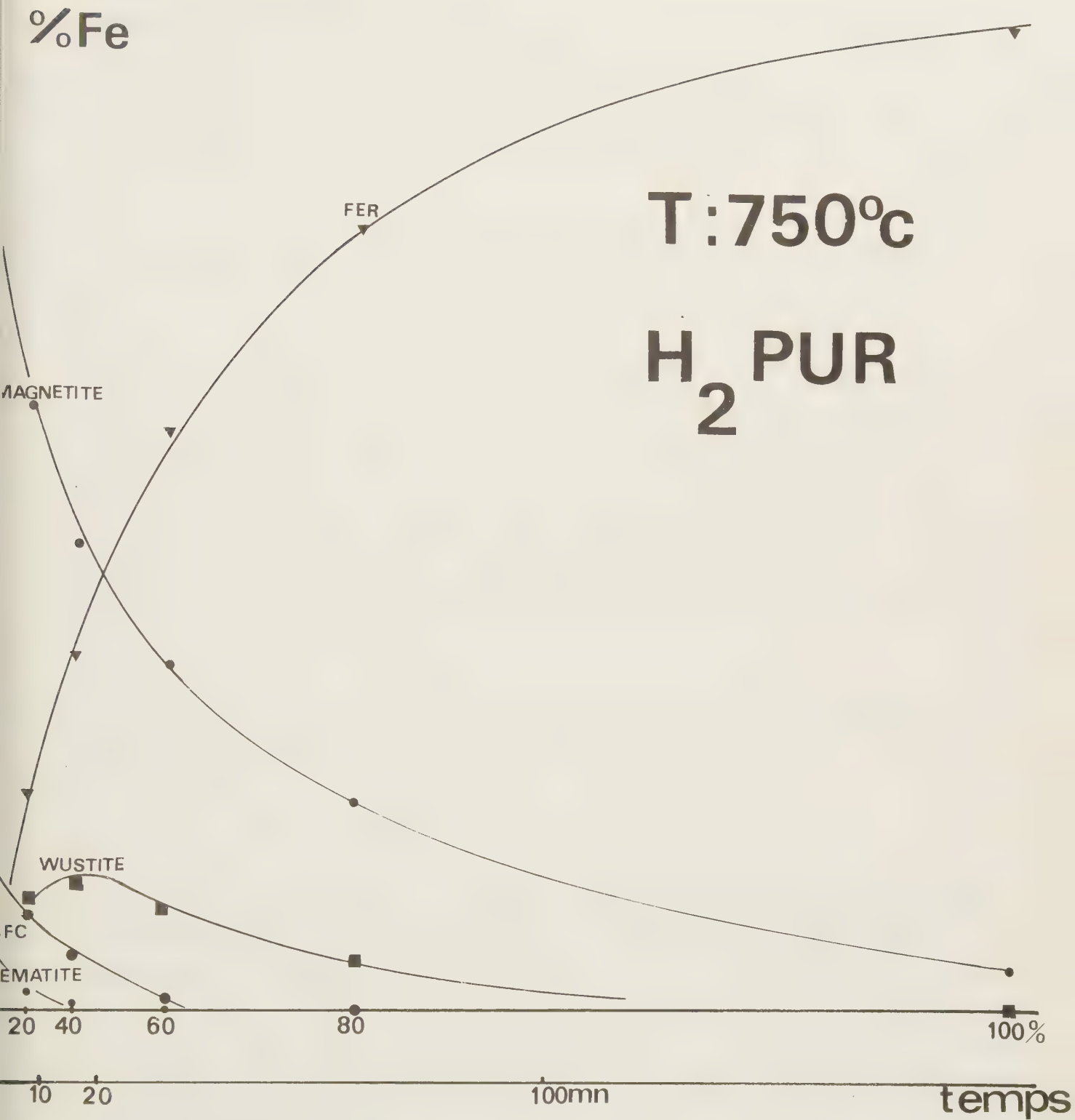
figure IV-6

REDUCTION H_2 PUR
T: 750°C

SPECTRES MÖSSBAUER D'AGGLOMERE REDUIT
DIFFERENTS TAUX DE REDUCTION

▼ Fe_3O_4
↑ Fe_2O_3
▲ SFC
↓ ACK
↓ FeO

silico-ferrite de calcium
ackermanite
wüstite



AGGLOMERE LORRAIN: Evolution des phases

en fonction du temps de réduction

resultats obtenus par spectrométrie MOSSBAUER



contre-courant que les silicoferrites de calcium passent, au moins en grande partie, par le stade wüstite. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les ferrites de calcium synthétiques (5). Le diferrite de calcium, par exemple, se réduit par étapes (5) $(\text{CaO FeO Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4)$; $(\text{CaO FeO Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$; $(\text{CaO } 3 \text{ FeO Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$ $(2 \text{ CaO Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO})$; $(2 \text{ CaO Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe})$; (CaO, Fe) .

Ces réactions sont probablement modifiées par le silicium et l'aluminium présents dans les ferrites.

Sur le spectre Mössbauer nous ne détectons pas l'apparition de nouvelles phases qui puissent être attribuées aux mécanismes précédents. Il serait d'ailleurs étonnant que les phases correspondantes soient mises en évidence car elles apparaissent de manière transitoire et en faibles quantités. De plus le ferrite dicalcique est une phase magnétique à température ambiante ce qui diminue d'autant l'importance des pics. Au microscope optique et à la microsonde, la réduction des cristaux de ferrite de calcium de l'aggloméré est hétérogène. On observe des cristaux partiellement transformés en fer et en oxydes.

Pour un taux déterminé de réduction, la quantité de silicoferrite de calcium réduite est d'autant plus grande que la température est plus élevée (tableau IV.2).

II.4 - Gangue

Un nouveau site apparaît sur les produits réduits. Il est déjà discerné sur les produits réduits à 20 % et d'autant mieux résolu que la température de réduction est plus élevée.

Les paramètres Mössbauer sont :

- déplacement isomérique : 1.0 mm/s (par rapport au fer métal)
- effet quadrupolaire : 2.13 mm/s

De légères variations de ces paramètres ont été observées sur d'autres agglomérés. Ces valeurs correspondent à du fer 2^+ dans un entourage tétraédrique d'atomes d'oxygène (6).

Parallèlement, les rayons X confirment l'apparition d'une nouvelle phase dont les raies sont beaucoup mieux définies à 950 qu'à 750°C. La position de ces raies correspond à l'ackermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Dans l'ackermanite, les tétraèdres SiO_4 voisins ont un sommet commun. Les ions Mg^{++} sont dans des sites tétraédriques où le fer peut se substituer.

Nous attribuons les pics observés par effet Mössbauer à cette ackermanite.

Tableau IV.3

*Raies présentes dans l'aggloméré réduit
et raies de l'ackermanite*

Raies de l'aggloméré réduit		$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ASTM 4-0681	
d Å	I _{observées}	d Å	I/I ₁
3,09	M	3,09	70
2,86	F	2,87	100
2,47	M	2,48	70
~ 2,42	f	2,43	50
~ 2,29	f	2,39	60
~ 2,32	f	2,32	60

Le dosage du fer présent dans l'ackermanite des échantillons réduits à 100 % à 850 et 950°C conduit à une valeur de 6,5 %. Ce chiffre est comparable au pourcentage de fer dans la gangue de l'aggloméré brut.'

Le fer 3^+ contenu dans la gangue est donc peu réductible. Il ne se transforme pas en fer métal. Il passe à l'état 2^+ mais seulement pour des températures supérieures à 850°C. A 750°C, la transformation du fer 3^+ de la gangue en fer 2^+ n'est que partielle.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent, les pics du fer 3^+ de la gangue, des silicoferrites de calcium et un des pics du doublet de la wüstite sont superposés. L'ordinateur permet d'obtenir l'aire totale correspondant à l'enveloppe de ces pics. Le pourcentage de wüstite est déterminé à partir de la raie à la position 1,30 mm/s (voir plus loin).

Le fer 2^+ de la gangue est dosé à partir de la raie à la position 2,07 mm/s. En le retranchant de la quantité de fer total de la gangue (6,5 %) on obtient la quantité de fer 3^+ de la gangue. Cette opération est justifiée puisque nous avons vu que même à la température de réduction la plus élevée (950°C) le fer de la gangue ne se transforme pas en fer métal. On obtient le fer contenu dans les silicoferrites de calcium par différence.

En effectuant chaque spectre deux fois : à température ambiante et à - 196°C, température à laquelle les ferrites de calcium et la wüstite sont magnétiques et où les pics de la gangue paramagnétique apparaissent isolés, on obtiendrait la quantité de fer 3^+ de façon directe.

Nous constatons l'absence, au cours de la réduction, de pics d'absorption de fayalite et d'hercynite. Les quantités de fer présentes dans ces phases sont inférieures à un pour cent.

II.5 - Wüstite

La wüstite est un état transitoire dans la réduction des oxydes de fer. Son apparition est nettement détectée par spectrométrie Mössbauer.

Nous pouvons calculer le pourcentage de fer dans la wüstite à partir du pic à la position 1,30 mm/s. Ce pic, de largeur 0,53 mm/s, est l'enveloppe de plusieurs pics (chapitre I). L'autre partie du doublet est superposée à des pics de fer métal, de ferrites de calcium et de gangue.

Nous avons obtenu l'aire totale des pics d'absorption de la wüstite en multipliant l'aire du pic à la position 1.30 mm/s par 2,1. Cette valeur est déduite des résultats d'Elias et Linnett (7).

Quelle est la stoechiométrie de cette wüstite ?

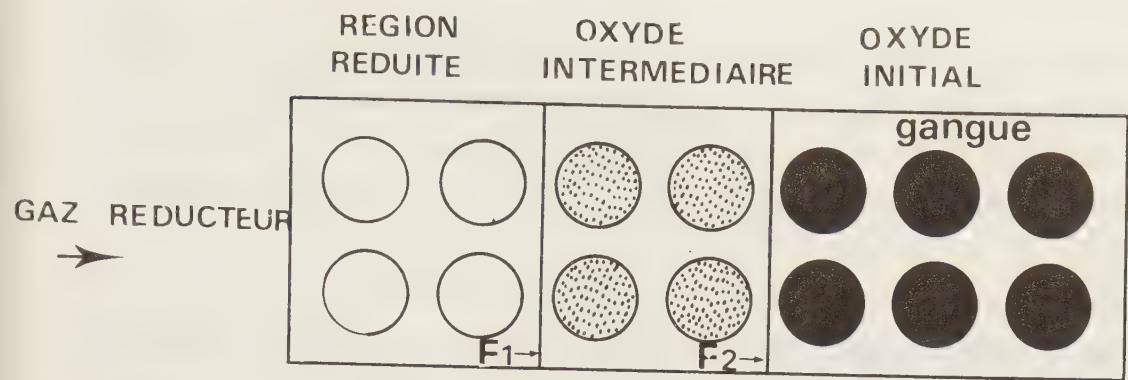
La mesure du paramètre par rayons X permet de déterminer la concentration en lacunes de la wüstite pure. Mais la méthode devient inefficace en présence d'éléments en substitution : le calcium augmente le paramètre, le magnésium le diminue.

Nous avons effectué les spectres Mössbauer de wüstite contenant du calcium, du magnésium, du lithium, du scandium (9). Quand la concentration en éléments de substitution est faible ($< 10\%$), l'influence des lacunes sur la forme du spectre est prépondérante et les éléments en substitution ont peu d'influence.

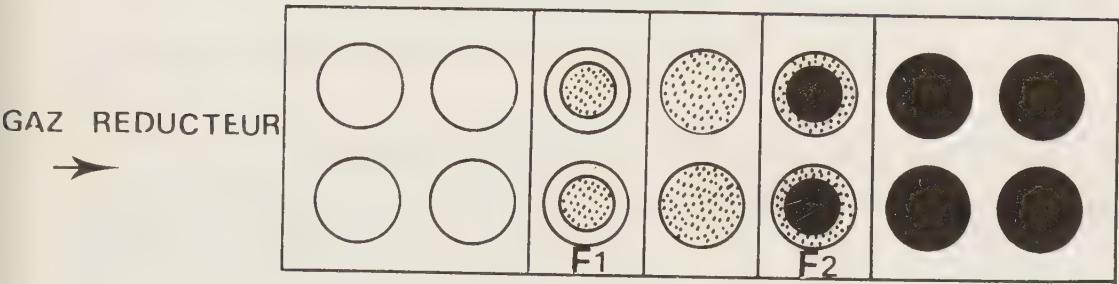
Même en présence d'impuretés l'effet Mössbauer reste un moyen commode d'évaluer le degré d'oxydation de la wüstite.

Le spectre Mössbauer de la wüstite observée dans l'aggloméré partiellement réduit présente un doublet nettement séparé. L'effet quadrupolaire observé est un critère de l'efficacité de la trempe lors de la préparation des échantillons. Lorsque la magnétite précipite il se produit un enrichissement de la wüstite en fer. L'effet quadrupolaire observé diminue (Chapitre I).

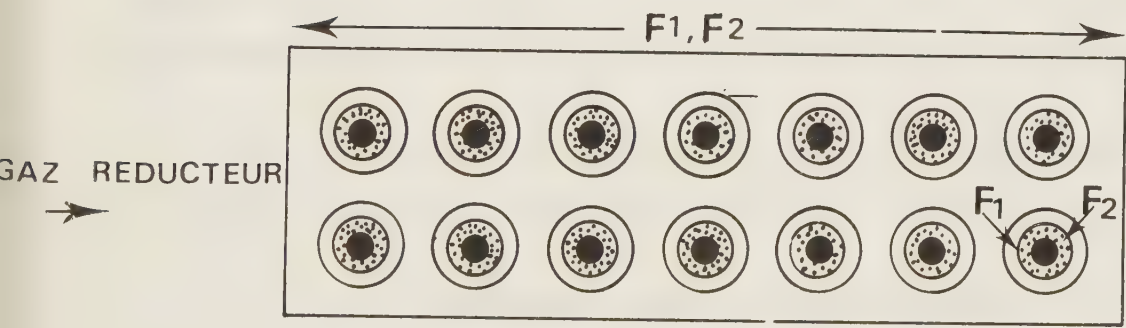
Malgré la présence d'un pic de fer à 0,8 mm/s, le spectre montre que la wüstite qui apparaît au cours de la réduction des agglomérés est nettement plus riche en lacunes que ce que laisserait prévoir la composition $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ généralement admise (*figure IV.3 et figure I.8*). Nous pensons que ce point est extrêmement important pour interpréter les mécanismes de réduction de l'aggloméré. L'effet Mössbauer apporte la preuve que la majeure partie de la wüstite qui apparaît au cours de la réduction des agglomérés (dans un test de réduction en lit fixe) n'est pas en contact avec le fer métal (10 et 11). Gaballah, Bert, Dufour et Gleitzer ont en



a) FRONTS INFINIMENT MINCES



b) FRONTS ETENDUS



c) REDUCTION UNIFORME

REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE
MECANISMES DE REDUCTION POSSIBLES

Date		Time		Location		Remarks	
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19

10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19

10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19

10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19
10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19	10/10/19

effet démontré que le fer n'apparaît lors de la réduction du grain que lorsque la composition de la wüstite correspond à $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Sans avoir besoin d'utiliser l'observation au microscope optique, nous pouvons déjà affirmer que la réduction de l'aggloméré ne se fait pas de façon uniforme (*figure IV.8*).

La forme du spectre de la wüstite semble correspondre à $\text{Fe}_{0,92}\text{O}$. En fait le modèle que nous bâtirons dans le chapitre suivant montrera qu'il s'agit d'un mélange de wüstites de compositions différentes comprises entre $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

II.6 - Fer métal

Le fer métal apparaît dès les premiers stades de la réduction et sa quantité s'accroît régulièrement.

La détermination de l'aire des pics est faite à partir des raies externes pour lesquelles l'erreur due à la statistique de comptage est la plus faible.

Ces pics sont contraints à l'égalité en hauteur et en largeur. Les paramètres Mössbauer, champ interne et déplacement isomérique sont les mêmes que ceux du fer pur. Mais l'élargissement des pics de 0,23 à 0,27 mm/s lorsque la durée de réduction et la température augmentent trahit la présence d'éléments en substitution. La quantité d'éléments substitués est très faible.

La microsonde ne permet pas de préciser la nature des substitutions car le comptage observé peut être dû à la gangue.

II.7 - Comparaison avec l'analyse chimique

Le tableau IV.2 permet de comparer les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer et par analyse chimique. On constate quelques désaccords dont nous allons tenter de déterminer l'origine.

La méthode d'analyse chimique se résume ainsi :

Le fer total est mis en solution par l'acide chlorhydrique en présence de SnCl_2 , le fer 2^+ par l'acide chlorhydrique sous atmosphère neutre,

le fer métal par une solution de brome dans l'alcool méthylique. Après la mise en solution, le dosage est effectué au bichromate de potassium. Le fer 3^+ est obtenu par différence.

On constate un bon accord entre les résultats donnés par les mesures chimiques et la spectrométrie Mössbauer pour le dosage du fer métal. Les pics d'absorption du fer métal sont bien résolus et la mesure de l'aire est précise. La divergence devient importante sur les produits très réduits et provient indirectement de la mauvaise résolution des pics d'absorption de la magnétite non réduite présente en petite quantité.

Alors que la quantité de fer métal a été obtenue à partir des pics d'absorption correspondant aux spectres Mössbauer, il n'est pas possible d'obtenir directement la quantité de fer 2^+ et de fer 3^+ à partir des spectres en raison surtout des sauts électroniques dans la magnétite.

Nous avons calculé la quantité de fer 2^+ en supposant que, comme dans l'aggloméré brut, 42 % du fer de la magnétite est à l'état 2^+ et que la wüstite a la composition $\text{Fe}_{0,920}\text{O}$. Ces hypothèses sont approchées et la présence d'éléments en substitution dont la quantité varie au cours de la réduction est une autre source d'incertitude. Ce défaut de la spectrométrie Mössbauer ne suffit pas à lui seul à expliquer toutes les différences : l'analyse chimique n'est pas parfaitement reproductible pour les agglomérés partiellement réduits.

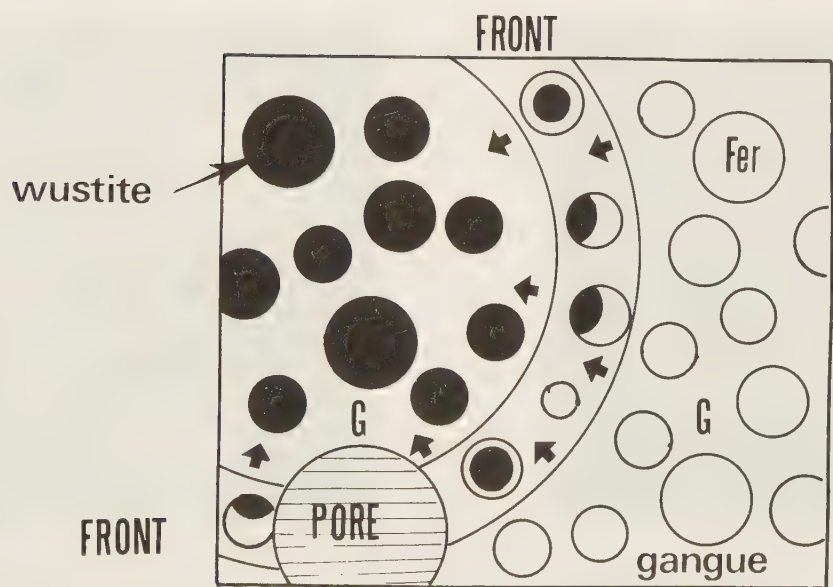
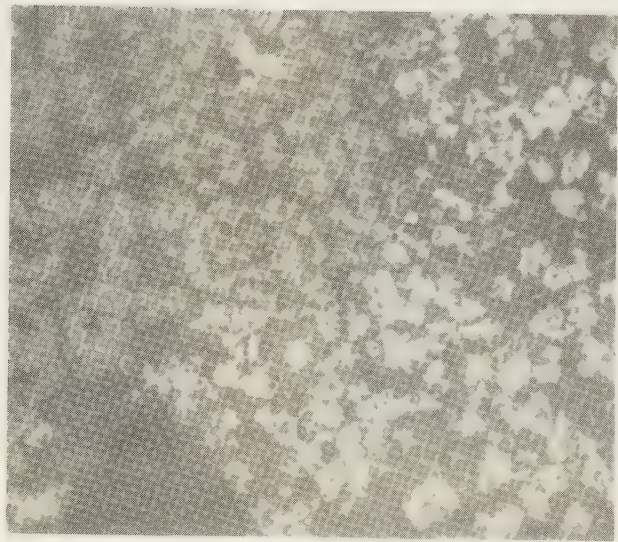
III - PROCESSUS DE REDUCTION

L'examen au microscope optique et à la microsonde de l'aggloméré lorrain partiellement réduit, indique de façon claire que, dans la gamme de température étudiée, la réduction se fait in situ (*figure IV.9*). Le fer des cristaux d'oxyde ne diffuse pas vers la surface du grain. C'est le gaz réducteur qui pénètre jusqu'aux cristaux d'oxyde et les transforme en oxydes intermédiaires et en fer.

Le problème est de savoir si la réduction se fait par fronts, c'est-à-dire s'il y a dans l'aggloméré un ou plusieurs fronts de réduction qui se propagent vers l'intérieur du grain, ou bien, si la réduction se fait de façon uniforme. En fait, la question précédente doit être nuancée

FIGURE IV-9

20 microns
┌──┐



$T = 950^{\circ}\text{C}$

Micrographie optique du front de reduction dans une plage de magnetite. Le front wustite/ magnetite n'est pas discernable.



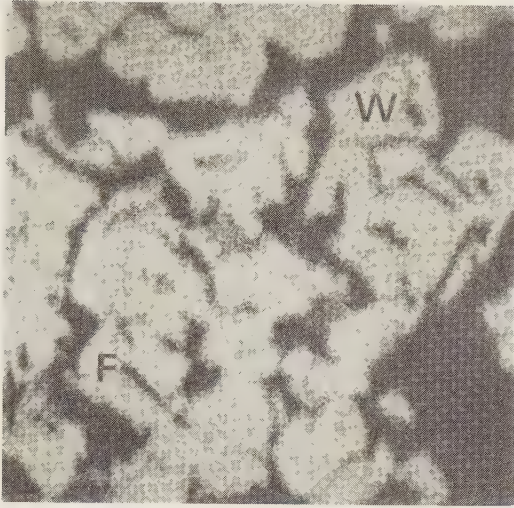
$T = 950^{\circ}\text{C}$


image X fer

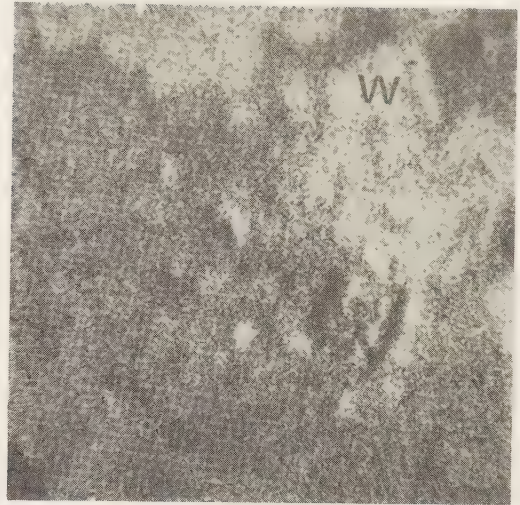


image X oxygène

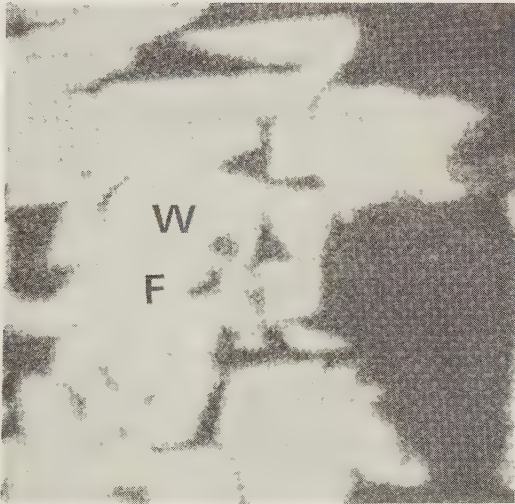
 $T = 650^{\circ}\text{C}$


image X fer

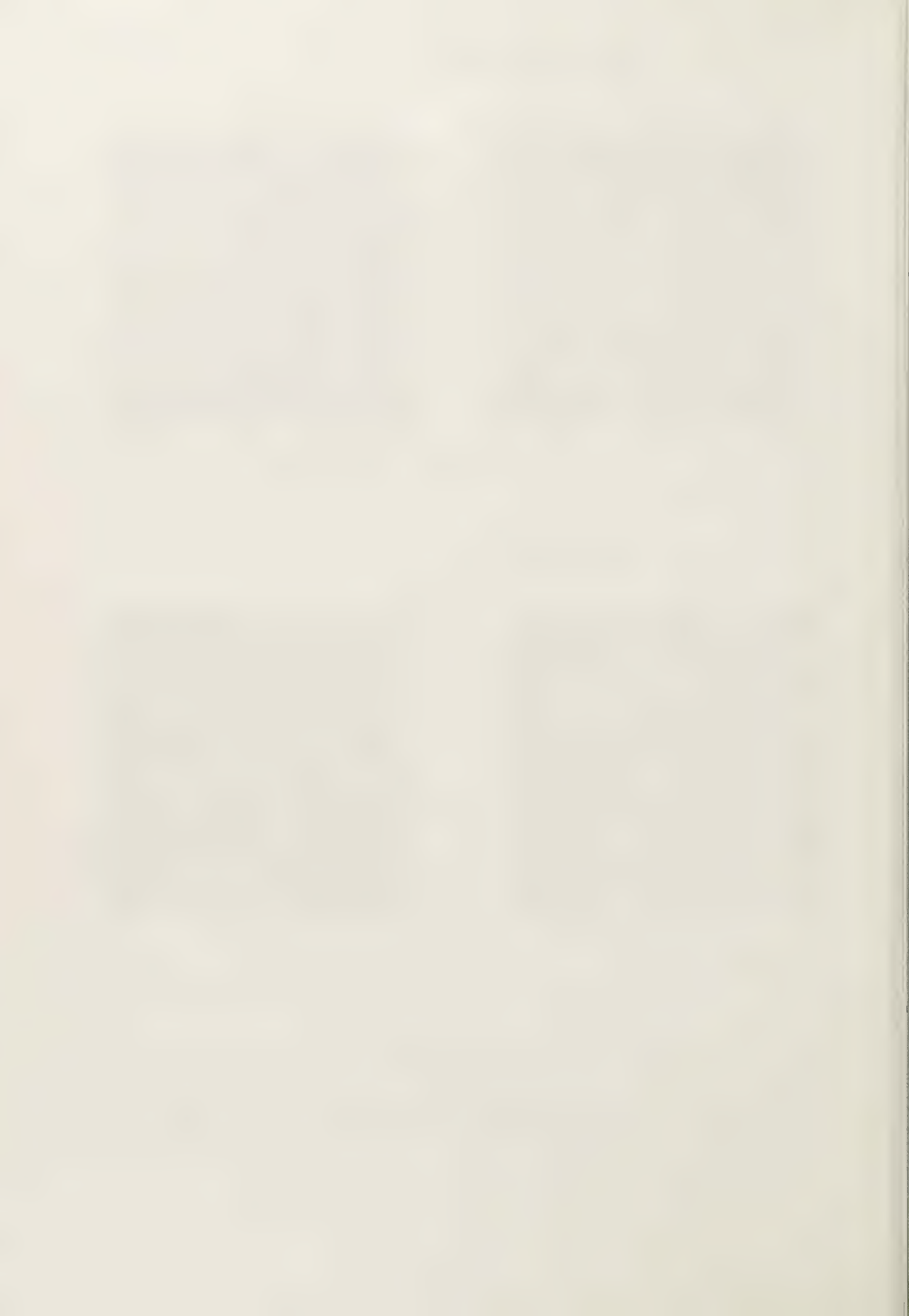


image X oxygène

IMAGES X DU FRONT FER/WUSTITE (REDUCTION
D'UNE CELLULE CONTENANT DES CRISTAUX DE MAGNETITE,
A 650°C ET 950°C)

F : fer

W: wustite



et la figure IV.8 indique qu'il est possible de passer de façon continue d'un modèle à l'autre suivant l'importance respective des transferts de gaz et des vitesses de réaction.

Nous précisons les résultats obtenus à 950 et 650°C pour les plages de magnétite qui est l'oxyde le plus abondant des agglomérés.

III.1 - T = 950°C

Sur un grain réduit à 950°C au taux de réduction de 20 %, on observe à l'intérieur une région transformée en fer dont l'épaisseur est de 100 microns environ. Le front de réduction est étroit, de l'ordre de grandeur des cristaux eux-mêmes comme le montrent la microscopie de la figure IV.9 et les images X, fer et oxygène, à la microsonde (figure IV.10).

Nous n'avons pas réussi à distinguer au microscope optique le front de réduction F_2 (FeO/Fe_3O_4). La wüstite et la magnétite présentent le même contraste. L'utilisation de la microsonde n'a fourni aucune amélioration : la magnétite et la wüstite contiennent des éléments en substitution. Seul un comptage très précis des différents éléments est susceptible de résoudre le problème.

La spectrométrie Mössbauer apporte de précieux renseignements sur la forme du front de réduction :

- la quantité de wüstite observée (20,4 % pour un taux de réduction de 20 % à 950°C) ne s'explique que par l'existence de deux fronts de réduction F_1 et F_2 séparés par une couche transformée en wüstite qui occupe pratiquement 20 % du volume total.
- la forme du spectre Mössbauer confirme aussi ce point de vue. Si la wüstite était en contact avec du fer comme ce serait le cas pour une réduction uniforme (figure IV.8c), elle serait saturée en fer (10 et 11). Le spectre observé est en contradiction avec cette hypothèse.

III.2 - T = 650°C

L'aggloméré réduit à 650°C présente des caractéristiques différentes. On observe sur une coupe métallographique la présence de nombreux cristaux partiellement transformés en fer. Les images X de la *figure IV.10* permettent de comparer le front de réduction F_1 (fer/FeO) à 650 et 950°C : le front de réduction F_1 est plus étendu à 650°C. Par contre, l'effet Mössbauer indique une plus faible quantité de wüstite à 650°C ce qui décèle une réduction de l'espace occupé par la wüstite entre les fronts F_1 et F_2 .

Les échantillons réduits à 750 et 850°C présentent des caractéristiques intermédiaires entre ceux dont nous parlons dans les cas précédents. En conclusion, l'aggloméré présente une morphologie de réduction qui dépend de la température. A 950°C, la largeur de chaque front est réduite, mais l'espace entre les fronts est important. A 650°C, les fronts F_1 et F_2 s'élargissent et se rapprochent. Aux températures intermédiaires, la morphologie se rapproche plus ou moins des deux descriptions précédentes.

IV - CONCLUSION

Grâce à la spectrométrie Mössbauer nous avons suivi l'évolution des phases lors de la réduction de l'aggloméré par l'hydrogène en lit fixe. L'interprétation du spectre de la wüstite fournit sur le processus de réduction des renseignements complémentaires à ceux que l'on tire par microscopie et par analyse à la microsonde. La complexité des phénomènes interdit cependant de fournir une explication complète avant que ne soient compris les mécanismes qui limitent la réduction. Les résultats que nous venons d'établir nous permettrons d'orienter le choix d'un modèle et d'en tester la validité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- | | |
|--|--|
| (1) A. RIST, G. BONNIVARD | <i>Revue Métallurgie</i> (1963) janvier |
| (2) A. RIST, G. BONNIVARD | <i>Revue Métallurgie</i> (1966) mars |
| (3) A. RIST, C. OFFROY, M. CHARTIER
et M. ROUBY | <i>CIT du C.D.S.</i> (1964) <u>21</u> n° 6, 1527 |
| (4) P. AURY | <i>Thèse, Nancy</i> , 1962 |
| (5) M. HILLERT | <i>Acta. Met.</i> <u>7</u> (1959) 653 |
| (6) P. PERROT | <i>Thèse, Nancy</i> , 1966 |
| (7) BANCROFT, MADDOCK et BURN | <i>Geochemica and Cosmochimica Acta</i> 1967, 31 |
| (8) ELIAS et LINNET | <i>Trans. Faraday Soc.</i> (1969) <u>65</u> , 2673 |
| (9) Etude en cours | <i>Produit préparés au Lab. Prof. AUBRY</i> |
| (10) I. GABALLAH | <i>Thèse, Nancy</i> , 1971 |
| (11) I. GABALLAH, P. BERT, L.C. DUFOUR
et C. GLEITZER | <i>Mémoires Scient. Rev. Mét.</i> LXIX, n° 7/8
1972 |

CHAPITRE V

MODELE DE REDUCTION

La réduction des oxydes de fer a fait l'objet d'innombrables recherches dont l'intérêt pratique est évident. Cependant, les résultats publiés apparaissent souvent contradictoires et seule une étude attentive permet parfois d'en déceler les raisons. Les vitesses apparentes et les mécanismes de réduction sont sensibles à la nature des oxydes initiaux, à leur structure physique, à leur porosité en particulier, au potentiel du gaz réducteur, à sa nature, à son approvisionnement.

Fournir une bibliographie complète n'est pas notre objectif. Les références (1) (2) constituent des guides critiques pour s'orienter à travers les résultats publiés.

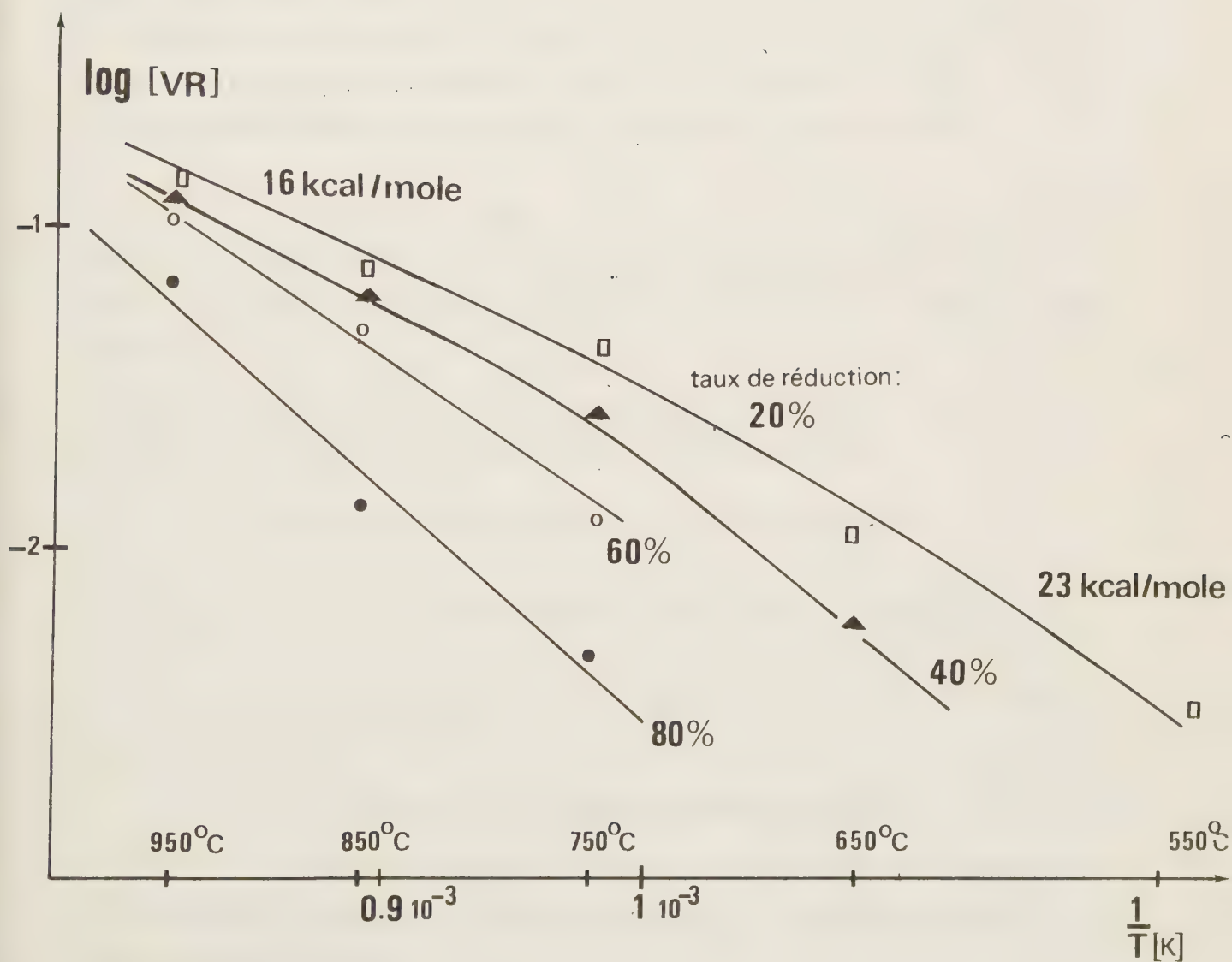
La réduction des oxydes de fer par les gaz comporte des processus physico-chimiques complexes dont le plus lent détermine la vitesse de la réaction. On distingue habituellement trois classes de processus (3) :

- les processus comportant un transfert de matière
- les réactions chimiques aux limites de phases
- la formation de germes de nouvelles phases

S'il est certain que tous les phénomènes précédents influent sur la cinétique de réduction, il arrive fréquemment que l'un d'entre eux soit beaucoup plus lent que les autres et impose sa vitesse au processus global. La connaissance de ce processus permet de déterminer les paramètres qu'il faut modifier afin d'améliorer la réduction elle-même. La valeur de l'énergie d'activation apparente permet parfois d'identifier un mécanisme régulateur.

A partir des pentes des tangentes aux courbes de perte de poids de la figure IV.1, on peut calculer la vitesse de réduction à différents taux de réduction.

FIGURE V.1



Logarithme de la vitesse de réduction, exprimée en % par seconde, à divers taux de réduction en fonction de l'inverse de la température absolue



Le tracé du logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue permet d'obtenir l'énergie d'activation apparente du phénomène (*figure V.1*).

Vers 750°C, la courbe expérimentale a tendance à s'incurver, ce qui correspond à une modification des mécanismes de réduction. Les énergies d'activation apparentes passent de 16 kcal/mole (950°C) à 23 kcal/mole (550°C). La différence avec les valeurs déterminées par Aury (4) doit être attribuée aux différences entre les agglomérés utilisés. Une énergie d'activation apparente, différente de celle des processus élémentaires intervenant réellement, peut résulter de l'imbrication de plusieurs phénomènes. Il n'est donc pas possible de déduire sans ambiguïté des courbes de *la figure V.1* le processus imposant la vitesse de réduction de l'aggloméré aux diverses températures étudiées. Nous adoptons une autre méthode.

Nous allons examiner différents modèles possibles pour choisir celui qui est en accord avec les cinétiques de réduction observées et en particulier avec les courbes de réduction obtenues par spectrométrie Mössbauer.

I - BASES D'UN MODELE DE REDUCTION DE L'AGGLOMERE LORRAIN

Deux types d'hypothèses peuvent être formulées :

- le grain d'aggloméré se réduit comme un oxyde dense
- il faut tenir compte de la porosité du grain déterminée par la gangue

I.1 - Réduction d'un grain de magnétite dense

La magnétite étant l'oxyde le plus abondant de l'aggloméré, il est tentant d'assimiler celui-ci à un morceau de magnétite dense de dimensions équivalentes.

L'interprétation des mécanismes de réduction de la magnétite entre 570 et 900°C est l'objet d'une controverse virulente dans laquelle nous ne nous hasardons pas (5 à 7). Nous avons cependant retenu les résultats expérimentaux de Quets, Wadsworth et Lewis (6) qui ont réduit des disques de magnétite dense de 12 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur, c'est-à-dire d'une taille tout à fait comparable à celle du grain d'aggloméré étudié.

Ils ont obtenu une énergie d'activation apparente de l'ordre de 3 kcal/mole qui est très différente de celle que nous avons mesurée pour la réduction de l'aggloméré. Un minimum dans la vitesse de réduction au voisinage de 700°C a été souvent mis en évidence. Ce minimum n'existe pas dans la réduction de l'aggloméré lorrain.

L'échec de ce modèle nous conduit à prendre en compte la présence de la gangue.

I.2 - Réduction des oxydes noyés dans la gangue

Rappelons que l'aggloméré lorrain est constitué de cristaux d'oxyde isolés dans une gangue (chapitre III). Pour que le gaz réducteur atteigne les cristaux d'oxyde, il doit nécessairement traverser la gangue.

L'étude de la porosité de l'aggloméré lorrain a montré que le gaz ne passe pas à travers la gangue à température ambiante. Si la gangue était imperméable au gaz à la température de réduction, l'aggloméré ne pourrait être réduit. Par quel mécanisme, le gaz traverse-t-il la gangue ?

Aury a supposé que le gaz réducteur passait à travers la gangue grâce à une transformation de celle-ci, principalement une recristallisation lors de la réduction.

Cette transformation n'est pas immédiate. Pour doubler la vitesse de réduction de l'aggloméré, il est nécessaire d'effectuer un recuit de six heures à 950°C sous azote.

S'il est certain que la gangue se transforme au cours de la réduction, cette transformation n'est pas nécessaire pour que la gangue soit perméable aux gaz. Les gaz traversent certains solides à haute température grâce à un mécanisme de diffusion activée, c'est-à-dire avec l'aide de l'agitation thermique (9 à 11). En particulier, ils peuvent traverser la silice vitreuse à haute température (9). La gangue peut être caractérisée, du point de vue transfert de gaz par un coefficient de perméabilité P , produit d'un coefficient de solubilité α par un coefficient de diffusion D .

La plupart des modèles de réduction utilisés dans la littérature traitent le cas de cubes ou de sphères. Si de tels modèles peuvent conduire à des résultats intéressants, dans le cas de boulettes par exemple, ils semblent bien éloignés de la réalité dans le cas de l'aggloméré étudié.

Il faut tenir compte également de la répartition des différents oxydes, magnétite, hématite et ferrites de calcium dans l'aggloméré. Notre étude morphologique a montré qu'on peut considérer le grain comme formé de cellules juxtaposées. Chaque cellule de dimensions voisines de 500 μm est constituée par des cristaux d'un seul type d'oxyde noyés dans la gangue. Nous allons étudier d'abord la réduction d'une cellule de ce type.

II - REDUCTION D'UNE CELLULE

Nous assimilons la cellule à un cube en contact par une face avec le gaz réducteur caractérisé par une concentration en hydrogène. Pour simplifier les calculs nous faisons l'hypothèse que le solide est homogène. Cette hypothèse semble en contradiction avec nos observations sur la morphologie, cependant elle permet de tenir compte de façon simple de la quantité d'oxyde à réduire. La perméabilité, exprimée par un coefficient P , rend compte des transferts gazeux de façon globale. La simplification proposée est justifiée par la faible taille des cristaux d'oxydes (10 microns) par rapport à la cellule (500 microns). C'est la plus faible des perméabilités des gaz H_2 et H_2O qu'il faut considérer, c'est-à-dire probablement celle de l'hydrogène. Il faut en effet tenir compte que l'eau, dont la molécule est plus grande, est plus soluble ce qui lui permet de l'emporter du point de vue coefficient de perméabilité sur la plus petite molécule d'hydrogène.

Nous supposons de plus que la perméabilité est peu modifiée au cours de la réduction. Cette hypothèse est justifiée par les faits suivants : la gangue se transforme peu au cours de la réduction ; le départ d'oxygène est très faible. Avant réduction, les monocristaux d'oxyde sont imperméables aux gaz ; même si le fer métal qui apparaît est perméable, cela ne modifiera que peu la perméabilité de l'aggloméré réduit. Si l'on fait en effet une analogie électrique, on peut dire que les résistances de la gangue et du fer sont en série et qu'un passage très aisé du gaz à travers le fer métal ne modifie pas le passage à travers la gangue.

La réduction se fait à nombre de molécules d'hydrogène et d'eau constant (une molécule d'hydrogène produit une molécule d'eau) et les gradients des deux concentrations sont opposés. Par commodité nous raisonnons sur la concentration d'hydrogène.

Pour résoudre numériquement l'équation que nous allons écrire, il est nécessaire de considérer le volume à réduire comme limité par deux plans parallèles en contact avec le gaz réducteur. Par raison de symétrie on peut estimer que ces nouvelles conditions ne sont pratiquement pas différentes des conditions imposées au début de ce paragraphe. Compte tenu de la capacité des ordinateurs, la résolution du problème initial (cellule en contact avec le gaz par une face) n'aurait pas été possible.

Si x indique la position d'une tranche d'épaisseur dx parallèle à l'interface gaz-solide, nous pouvons écrire la conservation du nombre de molécules d'hydrogène à un moment déterminé :

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(P \frac{\partial C}{\partial x} \right) - f(C)$$

- c : concentration d'hydrogène dans le solide
- C : concentration en hydrogène dans la phase gazeuse
- $f(C)$: vitesse de réduction qui représente la quantité d'hydrogène transformée dans la tranche au temps considéré
- nous avons supposé $c = \alpha C$, α étant le coefficient de solubilité ce qui est une approximation très vraisemblablement valable.

La fonction $f(C)$ n'est pas une fonction analytique. Elle est nulle si la région est réduite. Dans une région en cours de réduction, elle dépend de l'écart à la concentration d'équilibre CE et du degré d'avancement de la réduction.

Nous supposons, ce qui est généralement admis, que la réaction de réduction est du premier ordre. La vitesse de réduction est proportionnelle à $C - CE$: $f(C) = R(C - CE)$. Nous avons aussi supposé que la vitesse de réduction en un point n'évolue pas avec le degré de réduction. Cette hypothèse apparaît grossière. En fait, nous verrons que, dans les conditions de réduction de l'aggloméré lorrain, le terme de réaction chimique peut varier de plusieurs ordres de grandeur sans modifier la vitesse globale de réduction et nous n'avons pas cherché à améliorer ce terme. Le calcul numérique que nous allons effectuer serait possible avec n'importe quelle fonction de $C - CE$.

Compte-tenu des remarques précédentes, l'équation (1) peut s'écrire :

$$(2) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = P \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R (C - CE) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 0 \text{ si } C < CE \\ R = 0 \text{ dans une région réduite} \end{array} \right.$$

ou encore

$$(3) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{P}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{R}{\alpha} (C - CE) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 0 \text{ si } C < CE \\ R = 0 \text{ dans une région réduite} \end{array} \right.$$

L'équation précédente a déjà été obtenue par plusieurs auteurs qui ont étudié les problèmes de diffusion avec réaction chimique. L'approche que nous avons utilisée est inspirée par des études semi-quantitatives de réduction d'oxydes poreux (1, 12, 13, 14, 15).

Lahiri et Seshadri (16) ont réalisé une étude complète sur ordinateur dans le cas de la réduction de solides sphériques poreux. Ils ont interprété de manière satisfaisante les résultats de nombreux travaux antérieurs.

L'approche de Lahiri et Seshadri s'appuie sur plusieurs hypothèses :

- partage du solide poreux en différentes zones. Il faut donc ajuster les conditions aux limites au passage de ces différentes zones.
- régime quasi-permanent : $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$

Nous avons résolu directement l'équation aux dérivées partielles. Notre méthode évite de faire l'hypothèse d'un régime quasi-permanent. Seules sont prises en compte les conditions initiales et les conditions aux limites du solide. Les conditions aux limites entre les différentes zones s'éliminent.

Notre méthode est donc beaucoup plus générale et peut en particulier servir dans le cas de phénomènes transitoires. En outre, l'utilisation de l'ordinateur permet de s'affranchir complètement des fonctions analytiques dont le tracé, dans les problèmes de diffusion, est souvent difficile.

III - PRINCIPE DU CALCUL SUR ORDINATEUR

Nous utilisons les deux paramètres $Q = \frac{P}{\alpha}$ et $S = \frac{R}{\alpha}$. On peut remarquer que $\frac{Q}{S} = \frac{P}{R}$.

Le problème de diffusion n'est pas à coefficients stationnaires puisque le terme S dépend de la quantité d'oxyde initiale et de la réduction produite.

Nous avons pu tourner cette difficulté en calculant à chaque itération la quantité d'oxyde qui subsiste dans le solide. Un test logique permet alors d'annuler ou non le coefficient S .

Nous avons alors suivi dans notre calcul une méthode inspirée de Legras (17) :

$$(4) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = Q \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - S (C - C_E) \quad 0 \leq x \leq a$$

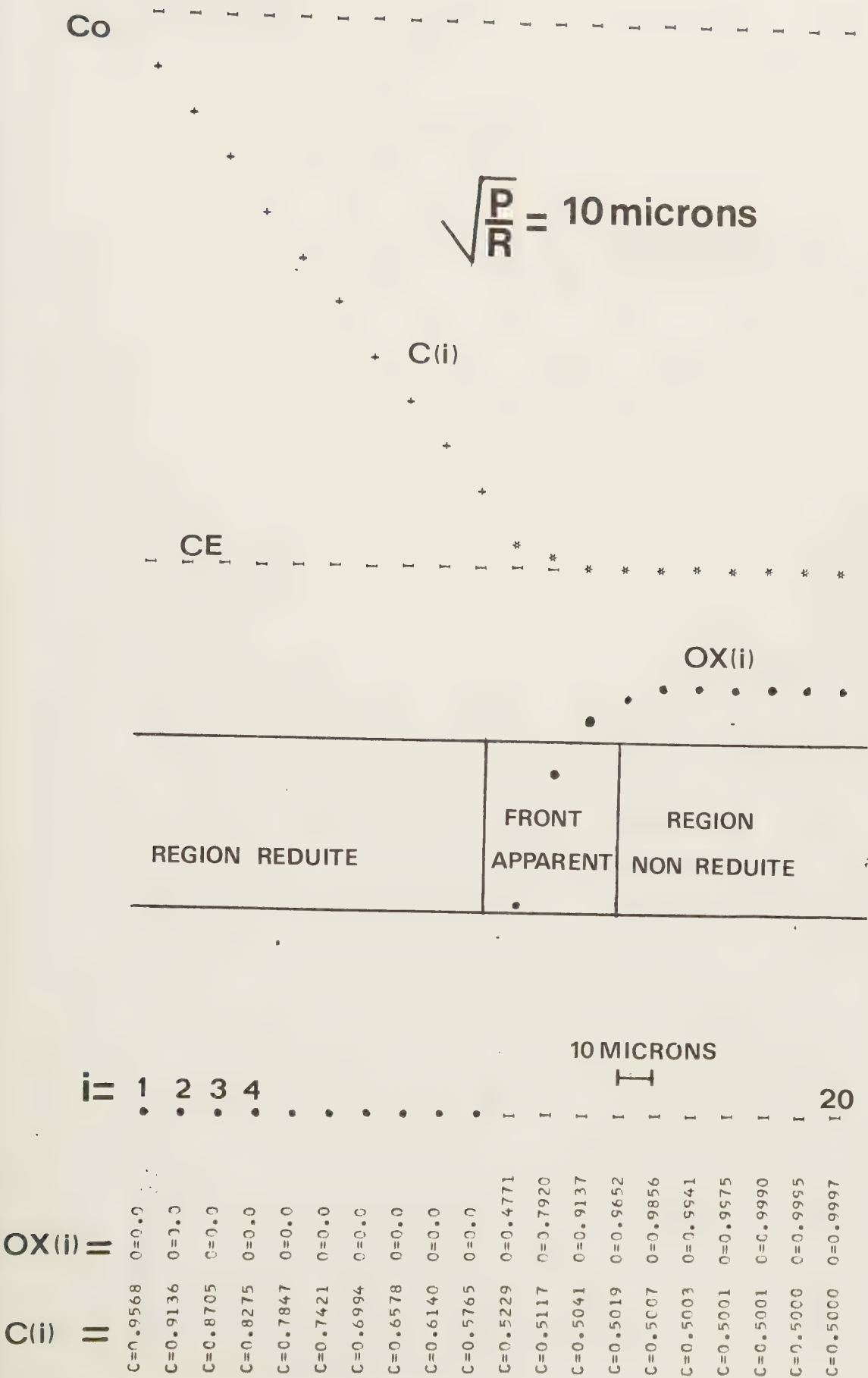
avec les conditions aux limites

$$C(0, t) = 1$$

$$C(a, t) = 1$$

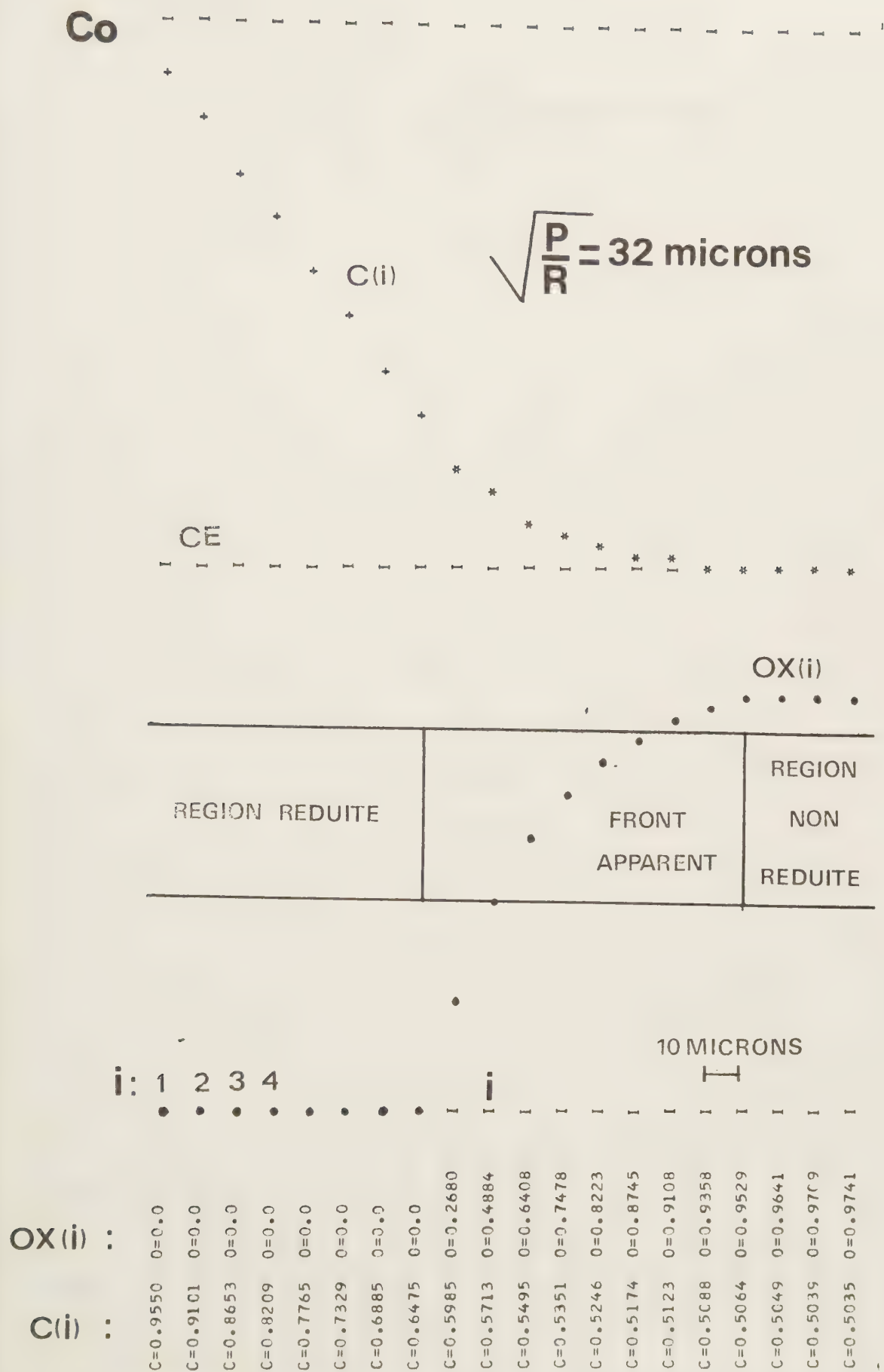
et la condition initiale :

figure V-1a



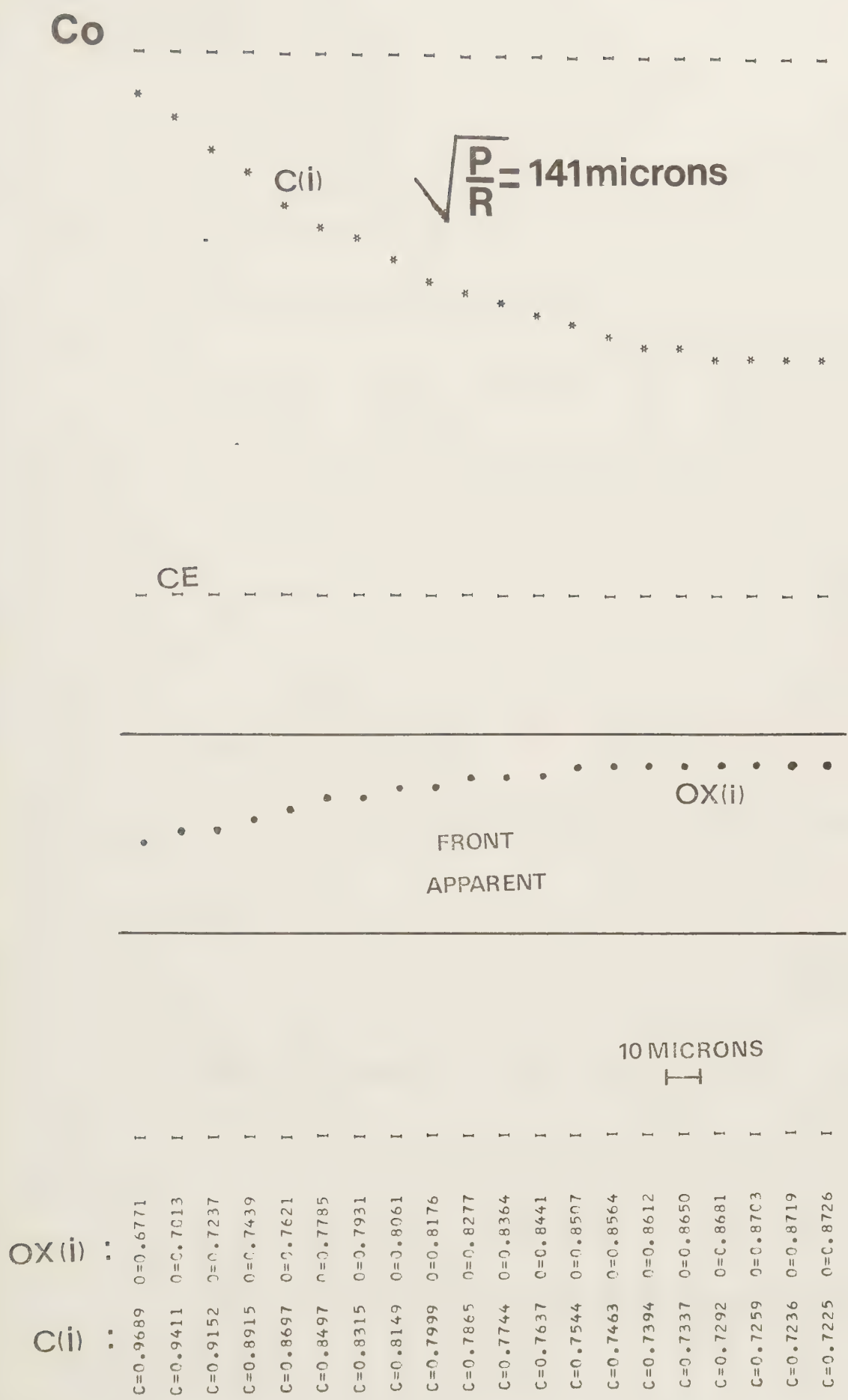
DIFFUSION AVEC REACTION CHIMIQUE, CALCUL SUR ORDINATEUR.
REDUCTION D'UNE CELLULE D'AGGLOMERE



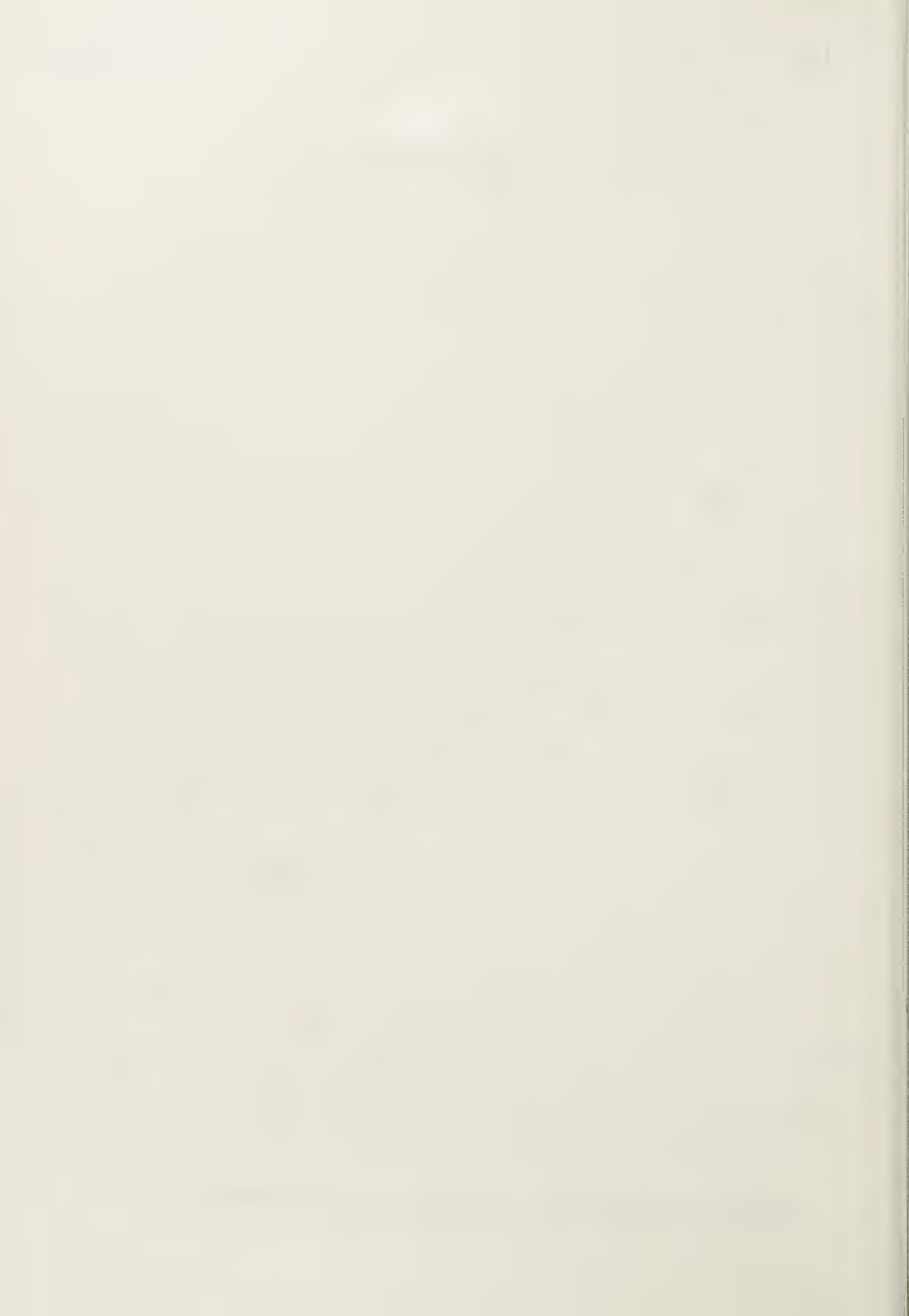


DIFFUSION AVEC REACTION CHIMIQUE, CALCUL SUR ORDINATEUR.
REDUCTION D'UNE CELLULE D'AGGLOMERE





DIFFUSION AVEC REACTION CHIMIQUE, CALCUL SUR ORDINATEUR.



$$C(x, 0) = 0$$

Nous partageons l'intervalle $[0, a]$ en n intervalles égaux et posons $h = a/n$ $x_0 = 0$; $x_i = ih$; $x_n = a$

Nous introduisons les fonctions :

$$C_i(t) = C(x_i, t)$$

$$C_0(t) = 1$$

$$C_n(t) = 1$$

$C_i(t)$ (pour $i = 1$ à $n - 1$) sont $n-1$ fonctions inconnues.

En chaque noeud intérieur nous approchons :

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{x_i} \text{ par } [C_{i+1}(t) - 2C_i(t) + C_{i-1}(t)] / h^2$$

selon une approximation classique.

En approchant l'équation (4) pour chacune des $n-1$ valeurs de x_i on obtient le système linéaire de $n-1$ équations différentielles :

Pour $i = 1, 2, n-1$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{Q}{h} [C_{i+1}(t) - 2C_i(t) + C_{i-1}(t)] - \left[\frac{\text{ABS}(C_i - CE) + C_i - CE}{2} \right]$$

$\text{ABS}(C_i - CE)$ désigne la valeur absolue de $C_i - CE$.

$\frac{\text{ABS}(C_i - CE) + (C_i - CE)}{2}$ est une fonction qui est nulle si :

C_i est inférieur à CE (pas de réduction) et qui vaut $C_i - CE$ si

C_i est supérieur à CE .

La condition initiale détermine les $n-1$ valeurs initiales :

$$C_i(0) = 0 \quad i = 1, 2, n-1$$

Le système peut se mettre sous la forme :

$$(5) \quad \begin{aligned} \left[\frac{dC}{dt} \right] &= [E] [C] + [f] \\ \text{où } [C] &= \begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ \vdots \\ C_{n-1}(t) \end{bmatrix}; \quad [f] = \frac{Q}{h^2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$(6) \quad [E] = \frac{Q}{h^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & & 0 \\ & 1 & -2 & 1 \\ & & 1 & -2 & 1 \\ 0 & & & & 1 & -2 \end{bmatrix} + S. \frac{(ABS(C_i - CE) + (C_i - CE))}{2} \begin{bmatrix} -1 & & & 0 \\ & -1 & & 0 \\ & & \ddots & \\ & & & -1 \\ 0 & & & & -1 & \\ & & & & 0 & -1 \\ & & & & & -1 \end{bmatrix}$$

Nous avons partagé l'intervalle $[0 - a]$ en 40 intervalles
E est une matrice 40×40 . Nous avons résolu le système différentiel (4)
par la méthode de Kutta Runge à 2 approximations (17).

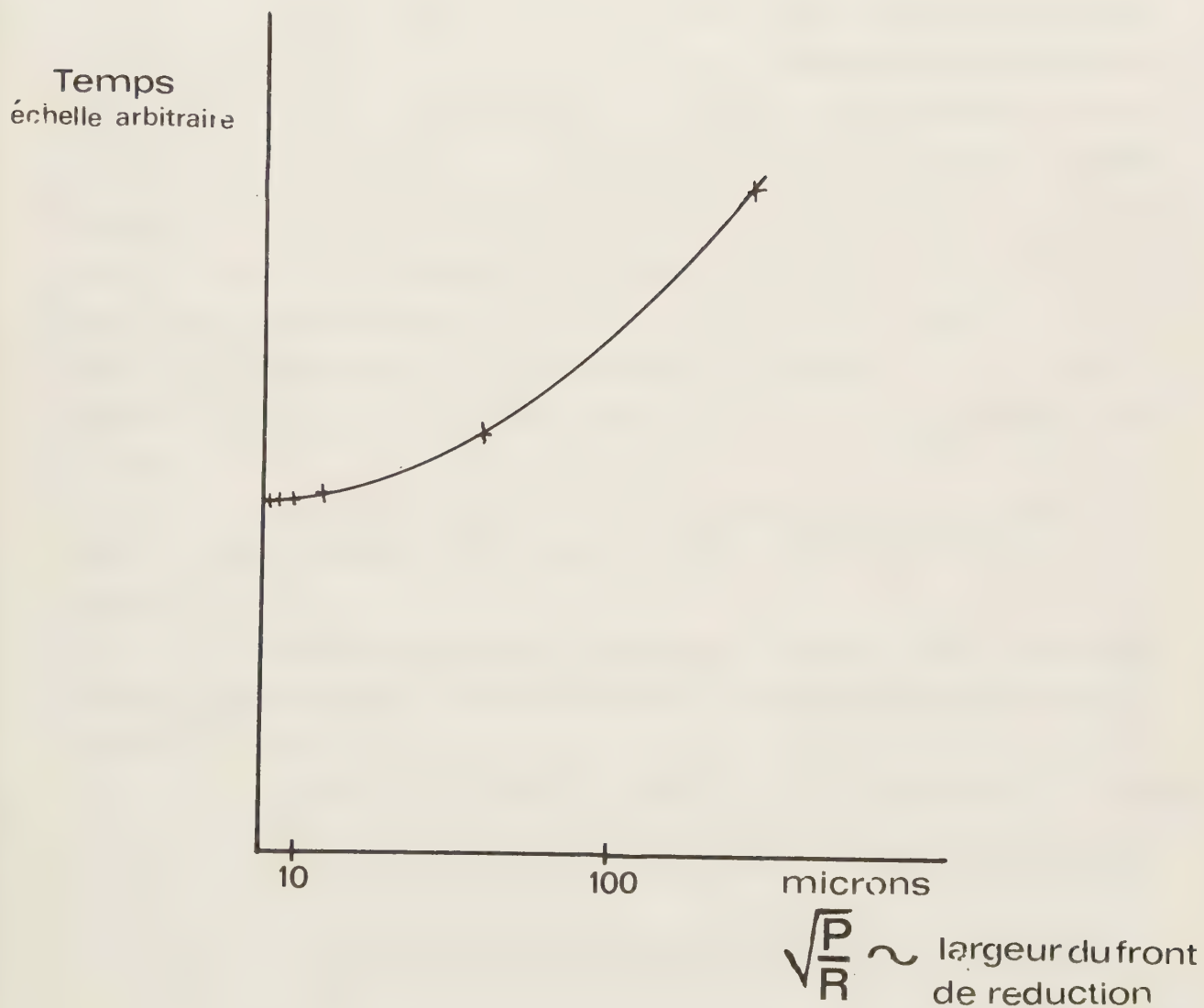
Nous utilisons une écriture condensée qui se prête à une
programmation commode.

Le système (5) peut s'écrire sous forme vectorielle

$$\frac{d\vec{C}}{dt} = \vec{F}(\vec{C}, t)$$

Nous calculons la solution $\vec{C}_{t+\Delta t}$ au temps $t + \Delta t$ à partir de
la solution $\vec{C}_t$ au temps t en utilisant les formules :

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \Delta t \vec{F}(\vec{C}_t, t) \\ \vec{K}_2 &= \Delta t \vec{F}\left(\vec{C}_t + \frac{\vec{K}_1}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right) \\ \Delta \vec{C} &= \vec{K}_2 \end{aligned}$$



La perméabilité P étant constante, variation de la durée de réduction d'une cellule en fonction de R . On a porté en abscisse le paramètre $\sqrt{\frac{P}{R}}$ qui est lié à la largeur apparente du front de réduction. Le calcul numérique a été effectué sur ordinateur.



Below the diagram, there is a section of text, likely a legend or a description of the diagram. The text is too faint to read, but it appears to be organized into a list or a table. It may contain information about the symbols used in the diagram, such as lines, curves, and labels. The text is located at the bottom of the page, below the diagram.

$$\vec{C}_t + \Delta t = \vec{C}_t + \vec{\Delta C}$$

A chaque itération la quantité réduite est calculée pour chaque position x . Lorsque la quantité réduite est égale à la quantité d'oxyde initiale, un test logique annule S dans la matrice E .

IV - RESULTATS

Jusqu'à présent le but du calcul est de déterminer $C(x, t)$ ce qui conduit aux *figures V.2a, V.2b et V.2c* qui représentent la concentration du gaz en fonction de la pénétration $x = ih$. Nous portons également notre attention sur la variation de la $OX(i)$ qui représente la quantité d'oxygène liée au solide calculée à chaque itération à partir de la quantité d'oxygène initiale et du terme de réaction chimique $R(C - CE)$. Les courbes représentatives de $OX(i)$ ont une signification physique simple puisqu'elles sont directement liées aux observations microscopiques des régions réduites et non réduites. Par convention, le front apparent est assimilé à la zone dans laquelle la concentration en oxyde varie de 5 à 95 % de la quantité d'oxyde initiale.

Nous avons fait varier le paramètre $\frac{P}{R}$ de façon à obtenir une image du front de réduction en accord avec les observations au microscope optique.

Lorsque le paramètre $\frac{P}{R}$ est grand (*figure V.1 c*) le front apparent est étendu ce qui est en contradiction avec les observations par microscopie optique.

Lorsque le paramètre $\frac{P}{R}$ diminue, on peut distinguer trois zones :

- une zone réduite où la concentration varie linéairement
- un front de réduction
- une région non réduite où la concentration de gaz tend vers la concentration d'équilibre.

Le profil représenté sur la *figure V.2 a* est en accord avec les observations au microscope optique : largeur de front de l'ordre de 30 μm . On constate que le paramètre $\sqrt{\frac{P}{R}}$ est homogène à une longueur, nous l'exprimerons en μm . La largeur du front de réduction croît avec $\sqrt{\frac{P}{R}}$.

Alors que le profil de réduction ne dépend que de $\sqrt{\frac{P}{R}}$, la vitesse de réduction de la cellule dépend de P et de R et non pas simplement de leur rapport. En fait, P étant constant, on constate que pour des valeurs de $\sqrt{\frac{P}{R}}$ voisines de 10 μm , la durée de réduction d'une cellule ne dépend plus de R (*figure V.3*).

La réduction de l'aggloméré étudié est donc extrêmement peu sensible à la vitesse de réaction chimique à 950°C, température à laquelle le front de réduction est de l'ordre de 10 μm (*figure IV.10*).

Lorsque la température diminue, la largeur du front de réduction augmente et la durée de réduction est effectivement fonction des deux grandeurs P et R ce qui explique sans doute les différences d'énergie d'activation observées expérimentalement (*figure V.1*).

L'examen des valeurs numériques obtenues lorsque $\sqrt{\frac{P}{R}} \sim 10 \mu\text{m}$ et que $\text{OX}(i)$ au temps $t = 0$ est grand ce qui correspond au solide non réduit, montre que $\frac{dC_i}{dt}$ est négligeable devant la dérivée seconde :

$$\frac{Q}{h^2} [C_{i+1}(t) - 2C_i(t) + C_{i-1}(t)]$$

Cette observation indique l'établissement d'un régime quasi-permanent lié à l'importance de la quantité de gaz nécessaire à la réduction d'oxyde solide.

Dans les conditions de réduction de l'aggloméré lorrain, il est donc logique de faire l'hypothèse du régime permanent dans l'équation (1).

V - RESULTATS OBTENUS DANS L'HYPOTHESE DU REGIME PERMANENT

V.1 - Résolution de l'équation simplifiée

Dans l'hypothèse du régime permanent, la résolution de l'équation aux dérivées partielles (2) est considérablement simplifiée : nous avons une simple équation différentielle. Les résultats du calcul sont identiques à ceux de Schenck et Schulz (15).

Région réduite

Nous prenons $C' = C - CE$ comme fonction inconnue. Il n'y a pas de réaction chimique et nous avons simplement :

$$P \frac{d^2 C'}{dx^2} = 0 \quad \text{d'où} \quad C' = CO - CE - ax$$

Il faut comparer ce résultat à la courbe obtenue par le calcul direct de l'équation aux dérivées partielles complètes : il permet de vérifier la stabilité de l'algorithme de calcul numérique du paragraphe précédent.

Front de réduction

$$P \frac{d^2 C'}{dx^2} - R C' = 0$$

$$\text{d'où} \quad C' = b e^{-\sqrt{\frac{R}{P}} x}$$

On peut déterminer les constantes a et b en écrivant que :

- le flux de gaz oxydés dans le front de réduction est égal au flux J de gaz transportés dans la région réduite

$$J = P \frac{dc}{dx} = P a = \int_X^\infty R b e^{-\sqrt{\frac{R}{P}} x} dx = b \frac{R e^{-\sqrt{\frac{R}{P}} X}}{\sqrt{\frac{R}{P}}}$$

d'où

$$b = \frac{aP}{R} \sqrt{\frac{R}{P}} e^{\sqrt{\frac{R}{P}} X} = a \sqrt{\frac{P}{R}} e^{\sqrt{\frac{R}{P}} X}$$

- la concentration de gaz réducteur est continue :

$$Co - CE - aX = a \sqrt{\frac{P}{R}} e^{\sqrt{\frac{R}{P}} X} e^{-\sqrt{\frac{R}{P}} X} \quad \text{d'où}$$

$$a = \frac{Co - CE}{\sqrt{\frac{P}{R}} + X}$$

On en déduit l'équation du profil de gaz réducteur :

$$(5) \quad C = CE + \frac{(Co - CE)}{\sqrt{\frac{P}{R}} + X} \sqrt{\frac{P}{R}} e^{\sqrt{\frac{R}{P}} X} e^{-\sqrt{\frac{R}{P}} X} \quad \text{pour } x > X$$

et le flux de gaz réducteur quand le front est à la position X :

(6)

$$J = P \frac{C_o - C_E}{\sqrt{\frac{P}{R}} + X}$$

V.2 - Formule d'approximation

L'équation (5) confirme que la largeur du front de réduction peut être caractérisée par le paramètre $\sqrt{\frac{P}{R}}$ qui a les dimensions d'une longueur. Nous avons vu que le front de réduction possède à 950°C une largeur d'environ 10 microns. Sauf au tout début de la réduction, on peut négliger ce terme devant X (la plage a une dimension de 500 microns) et on obtient alors :

$$J = P \frac{C_o - C_E}{X}$$

ou en introduisant la concentration d'oxygène dans le solide C solide.

(7)

$$\frac{dX}{dt} = P \frac{C_o - C_E}{C_{\text{solide}} X}$$

Cette formule démontre que la vitesse de progression du front est indépendante de la vitesse de réaction chimique R. Ceci est dû au fait que la vitesse de réaction chimique est grande dans l'aggloméré car les cristaux d'oxyde offrent une surface importante de l'ordre de 1000 cm²/cm³. A haute température, R ne limite pas la réduction de la cellule.

La vitesse de réduction dépend de deux termes : la perméabilité de la gangue dans la région réduite et la nature de l'oxyde qui intervient par la concentration d'équilibre CE.

Nous allons examiner l'influence de ces deux facteurs.

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS A LA REDUCTION D'UNE CELLULE

VI.1 - Perméabilité de la gangue

La vitesse de réduction est proportionnelle à la perméabilité de la gangue. On peut obtenir une estimation de cette perméabilité à partir de la progression du front de réduction.

Pour un taux de réduction de 20 % à 950°C, la région transformée en fer en 128 secondes a une épaisseur de 100 µm. De l'équation précédente on tire par intégration :

$$P = \frac{X^2 C_{\text{sol.}}}{2(C_0 - C_E)t} \simeq 4.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{à } 950^\circ\text{C}$$

La vitesse de réduction d'un aggloméré dépend d'après l'équation (7) de la perméabilité de la gangue et de l'écart par rapport aux concentrations d'équilibre. Celles-ci varient peu entre 570 et 950°C. On peut donc estimer l'énergie d'activation de la perméabilité de la gangue à 15 kcal/mole. Cette valeur est comparable aux valeurs de l'énergie d'activation de la diffusion activée de gaz dans les solides. Les énergies d'activation de la diffusion de l'hydrogène et de l'azote dans la silice vitreuse sont respectivement de 10 et 26 kcal/moles (11). Ces énergies d'activation de la perméabilité de l'aggloméré sont de plusieurs ordres de grandeur différentes de celles de la diffusion banale ou de la diffusion en régime de Knudsen.

Le coefficient de diffusion banale est proportionnel à $T^{1,8}$ et celui de diffusion en régime de Knudsen à $T^{0,5}$ ce qui correspond à des énergies d'activation de l'ordre de 1 kcal/mole.

On observe en outre une diminution de la largeur du front de réduction FeO/Fer qui passe grossièrement de 30 microns à 10 microns entre 650 et 950°C. Cette largeur du front de réduction est proportionnelle à $\sqrt{\frac{P}{R}}$. Le terme de réaction chimique croît donc beaucoup plus rapidement avec la température que le terme perméabilité de la gangue. Une estimation très approchée de l'énergie d'activation pour la réduction chimique au niveau des cristaux d'oxyde conduit à $E \simeq 40$ kcal/mole. L'accord avec les valeurs obtenues pour la réduction de la wüstite est bon (18)(2). La réduction de la wüstite de l'aggloméré est donc contrôlée par un mécanisme de diffusion

en phase solide. Le fer produit n'est pas perméable au gaz.

VI.2 - Concentrations d'équilibre des oxydes. Influence des éléments en substitution

La nature de l'oxyde intervient dans la cinétique de réduction par le paramètre CE. En fait, les oxydes de l'aggloméré sont réduits par étapes et chaque phase est caractérisée par plusieurs concentrations d'équilibre. Par exemple, l'hématite est caractérisée par trois concentrations. CE_1 pour l'équilibre Fe_2O_3/Fe_3O_4 , CE_2 pour l'équilibre Fe_3O_4/FeO , CE_3 pour l'équilibre FeO/Fer .

Les concentrations d'équilibre des oxydes de fer purs sont bien connues après les travaux de Schenk, Darken et Gurry, Bénard Marion.

L'hématite de l'aggloméré lorrain est pure comme l'effet Mössbauer et la microsonde l'ont prouvé. Les réactions Fe_2O_3/FeO et FeO/Fer sont décrites par les travaux précédents. Mais l'oxyde prépondérant des agglomérés est la magnétite qui contient des éléments en substitution.

Quelle est l'influence de ces éléments sur les équilibres de réduction ?

VI.2.1 - Equilibre magnétite-wüstite

Les équilibres dépendent de la nature de l'élément substitué.

- l'aluminium étant insoluble dans la wüstite il y a formation de wüstite pure et d'une certaine quantité d'hercynite ($FeAl_2O_4$) qui contient tout l'aluminium initial. L'hercynite est particulièrement difficile à réduire (paragraphe VI.2.2).

- Le manganèse et le magnésium augmentent le domaine de stabilité de la wüstite (19). Le passage du fer 3^+ au fer 2^+ est amélioré par la présence de ces éléments en substitution.

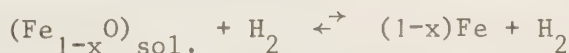
- Avec le calcium, il y a formation (20) de wüstite et de CaFe_2O_4 qui, ayant une pression d'oxygène élevée, se décompose en $2\text{CaO Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO FeO Fe}_2\text{O}_3$. Ces derniers composés se réduisent pour des concentrations en gaz réducteur élevées.

VI2.2 - Equilibre wüstite-fer

Si les éléments ne sont pas tous passés en solution solide dans la wüstite (cas de l'aluminium et du calcium) il reste un mélange de wüstite et d'une autre phase (hercynite ou ferrite dicalcique). La réduction de la wüstite est examinée plus bas. La réduction de l'hercynite à 900°C est très difficile. On obtient des aluminates métastables (21). La réduction du ferrite dicalcique se fait à une concentration de gaz réducteur élevée : 72 % H_2 contre 61 % H_2 pour la wüstite pure à 960°C (22).

Le déplacement des équilibres de la wüstite contenant des éléments en substitution peut être prévu thermodynamiquement dans le cas des solutions solides idéales.

Nous avons à l'équilibre :



La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre donne : (19)

$$K(T) = \frac{a_{\text{Fe}}^{1-x} P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{(\text{Fe}_{1-x}\text{O})_{\text{sol.}}} P_{\text{H}_2}}$$

appelons $\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$ la concentration d'équilibre correspondant aux oxydes purs. Le fer métal qui apparaît est exempt d'éléments substitués (confirmé par effet Mössbauer) et on peut admettre que son activité est égale à 1. Négligeons la concentration en lacunes dans la wüstite on trouve pour une solution idéale

$$\frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) - \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)_0}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)} = \frac{C_{\text{subs.}}}{C_{\text{Fe}}}$$

où $C_{\text{subs.}}$ est la concentration dans la solution solide des éléments substitués et C_{Fe} la concentration en fer.

Nous obtenons donc un résultat simple : dans le cas des solutions idéales le déplacement des équilibres dans le sens d'une augmentation du potentiel réducteur est proportionnel au rapport du nombre d'éléments en substitution sur le nombre d'atomes de fer dans la wüstite. Il ne dépend pas de la nature de l'atome substitué.

Les résultats de la bibliographie (19) (23) (24) montrent que les solutions solides de wüstite présentent des écarts positifs ou négatifs à l'idéalité. Cependant, en première approximation, la conclusion ci-dessus est correcte.

VI.2.3 - Influence des ferrites de calcium

Ne connaissant ni la structure ni la composition des ferrites de calcium, nous ignorons les concentrations d'équilibre avec leurs oxydes intermédiaires et le fer. Les données bibliographiques indiquent (20) qu'ils se réduisent par étapes. Le passage $3^+ \rightarrow 2^+ \rightarrow 0$ se fait pour des concentrations d'équilibre supérieures à celles qui correspondent aux oxydes de fer purs.

La corrélation entre réductibilité d'un aggloméré et quantité de ferrites de calcium ne peut être qu'indirecte. Plusieurs mécanismes sont possibles : perméabilité plus grande de la gangue : température de préparation plus basse diminuant le nombre d'éléments en substitution dans la magnétite.

VII - EXTENSION DU MODELE AU GRAIN D'AGGLOMERE

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié la réduction d'une cellule de dimension cinq cents microns et contenant un oxyde bien défini : hématite, ferrite de calcium, magnétite. L'étude morphologique nous a montré qu'on peut considérer le grain d'aggloméré comme un empilement de cellules.

La résolution de l'équation (1) pour un grain avec des concentrations d'équilibre variables d'une cellule à l'autre doit donner des courbes de réduction en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer.

2	2	3	4	4	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2
2	2	2	4	2	4	2	3	4	2	2	3	2	3	2	3
2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
2	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2	4	2	2	2	2	2	2	2	4	2	2	3	2	2	3
2	4	2	2	2	4	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
2	2	2	2	2	2	3	3	2	2	2	3	2	4	2	3
2	2	2	2	2	2	2	2	4	3	2	2	2	4	2	2
2	2	2	2	2	3	2	2	2	4	4	3	2	2	2	2
2	4	2	4	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	3	2
4	4	4	3	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	3
4	3	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2
2	2	2	4	2	2	3	2	2	2	3	2	2	3	2	2
2	2	4	2	3	2	2	2	3	2	2	4	2	2	2	2
2	2	2	2	2	2	3	2	2	3	2	4	3	2	3	2
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2

- 2 magnétite
- 3 ferrites de calcium.
- 4 hématite

Coupe 16 x 16 du parallélépipède 16 x 16 x 9 simulant le grain d'aggloméré.

Les concentrations ont été choisies en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer.



Une tentative nous a rapidement convaincu que le problème précédent dépasse la capacité de l'ordinateur le plus puissant auquel nous ayons accès (CDC 6400). Nous sommes amené à proposer un modèle simplifié.

VII.1 - Bases du Modèle

Nous supposons que l'aggloméré est constitué d'un ensemble de cubes placés au hasard. Ces cubes représentent les cellules dans un volume parallélépipédique correspondant au grain. L'arête de chaque cube est d'environ 400 μm . L'essentiel du volume poreux est, dans le grain réel, constitué de pores de 20 à 200 μm , mais la porosité étant fermée nous ne considérons que le volume occupé par des phases solides gangue ou oxyde. Le gaz réducteur est en contact avec toutes les faces du parallélépipède. Nous faisons l'hypothèse très approchée que les trois fronts de réduction successifs, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et FeO/Fe , sont indépendants.

Les bases du modèle sont très schématiques et ne traduisent que de façon très approximative la géométrie du grain. Nous cherchons à rendre compte de la progression des fronts de réduction dans l'aggloméré à des vitesses qui sont fonction de la nature de l'oxyde et de la distance à l'interface gaz-solide.

Pour chacun des trois fronts précédents, la progression est fournie par la formule suivante (7) :

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{Co - CE}{KX}$$

K : est fonction de la perméabilité. C'est un diamètre qui est susceptible d'être ajusté en fonction des résultats expérimentaux

X : est le chemin parcouru par le gaz réducteur depuis l'interface gaz-solide

Le problème relève maintenant de la théorie des graphes : il s'agit de calculer le temps mis pour atteindre chaque cube assimilé à un sommet dans la théorie des graphes.

VII.2 - Calcul

L'aggloméré est représenté par un tableau IP (I, J, K) de dimensions (16, 16, 9) où chaque cellule est repérée par ses trois indices et dont la nature est caractérisée par un numéro correspondant aux différentes phases : magnétite (2), ferrite de calcium (3), hématite (4), wüstite (5) et fer (6).

La figure V.4 représente une coupe 16 x 16 du parallélépipède.

Un programme de génération de nombre au hasard détermine la nature de chaque sommet (2, 3 ou 4) avant réduction. Les quantités des différentes phases sont celles qui ont été déterminées par spectrométrie Mössbauer.

Les valeurs des concentrations d'équilibre $H_2/(H_2 + H_2O)$ choisies sont les suivantes :

Magnétite : $Fe_3O_4/FeO = 0,15$ $FeO/Fer = 0,65$

Ferrites de calcium : $Ferrites/FeO = 0,2$ $FeO/Fer = 0,7$

Hématite : $Fe_2O_3/Fe_3O_4 = 0$ $Fe_3O_4/FeO = 0,15$ $FeO/Fer = 0,60$

Les données relatives aux ferrites de calcium sont très approchées.

Deux tableaux AL (I, J, K, L) et T (I, J, K, L) représentent la distance et la durée de réduction de chaque cube IP (I, J, K). L'indice L varie de 1 à 3 suivant le front de réduction considéré. Le problème est de déterminer les tableaux AL(I, J, K, L) et T (I, J, K, L).

Les dimensions du graphe (2300 sommets) interdisent une représentation matricielle et l'utilisation d'algorithmes classiques. Nous avons dû écrire un programme spécifique fondé sur l'algorithme de Dantzig.

Une fois que le tableau T(I, J, K, L) est terminé, il est aisé d'en déduire l'évolution des phases en fonction du temps. Le lissage suivant est effectué :

$$Q_i^* = \frac{1}{4} Q_{i-1} + \frac{1}{2} Q_i + \frac{1}{4} Q_{i+1}$$

L'ordinateur fournit alors les courbes de la figure V.5 qui sont en bon accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer (figure IV.4).

VIII- CONCLUSIONS

Les calculs que nous avons effectués montrent que ce sont les transferts de gaz dans la gangue réduite qui régissent la réduction et non la vitesse de réaction chimique au niveau des cristaux d'oxydes.

L'extension du modèle mathématique au grain d'aggloméré rendue possible en utilisant une représentation par un graphe est en accord avec les résultats expérimentaux.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V ---

- (1) D. DUTILLOY, P.C. GHOSH,A.RIST Rev. Métal. 61 (1964), 12, 1043
- (2) I. GABALLAH Thèse, Nancy, 1971
- (3) L. von BOGDANDY Arch. für das Eisenh. (1961) "é, 275
- (4) AURY Thèse, Nancy, (1962)
- (6) P.K. STRANGWAY et H.U. ROSS Trans. Met. Soc. AIME (1968) 242, 1981
- (6) Jha et A.K. LAHIRI Met. Trans. (1970) 1, 335
- (7) P.K. STRANGWAY et H.U. ROSS Met. Trans. (1970) 1, 336
- (8) J.M. QUETS, M.E. WADSWORTH et Trans. Met. Soc. AIME (1960) 218, 545
J.R. LEWIS
- (9) R.M. BARRER Diffusion in and through solids Cambridge(1951)
- (10) W. JOST Diffusion in solids, liquids New York (1952)
- (11) P.C. CARMAN Flow of gases through London (1956)
- (12) E.W. THIELE Ind. Eng. Chem. (1939) 31, 916
- (13) I.B. ZELDOVITCH Acta Physicochimica (1939) 10, 583
- (14) L. von BOGDANDY Archiv. Eisenhüt. (1961) 32, 275
- (15) H. SCHENCK et H.P. SCHULZ Archiv. Eisenhüt. (1960) 31, 691
- (16) LAHIRI et SESHADRI J. of Iron Steel Inst. (1968)1118
- (17) LEGRAS Méthodes et techniques de l'analyse numéri-
que Paris (1971) 232
- (18) I. GABALLAH, P. BERT, et Mém. Scient. Rev. Mét. (1972) LXIX, 718
L.C. DUFOUR
- (19) O. EVRARD Thèse, Nancy, (1970)
- (20) P. PERROT Thèse, Nancy, (1966)
- (21) J. AUBRY, J. BARON, F.JEANNOT Mém. Scient. Rev. Métal. (1968) LXV n° 10
et G. POIRSON
- (22) P. BOURRET Thèse, Nancy
- (23) J. AUBRY, A. BERTHET, R. DU- Ann. Chim. (1970) 5, 299
CHENE, O. EVRARD,F. JEANNOT
C. GLEITZER,C. OFFROY et
P. PERROT
- (24) V. CIRILLI, A. BURDESE et Ann. Chim. (1970) 5, 283
C. BRISI

CHAPITRE VI

REDUCTION A CONTRE-COURANT

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats d'une étude de la réduction à contre-courant par un gaz réducteur contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'évolution des phases dans les différentes tranches d'aggloméré déterminées par leur position dans le four à contre-courant est analysée par spectrométrie Mössbauer. Les résultats observés sont interprétés à partir du modèle fondé sur les résultats obtenus lors de la réduction en lit fixe.

I - NOTIONS SUR LE FONCTIONNEMENT DU HAUT FOURNEAU

Depuis les dernières dizaines d'années, le fonctionnement du haut fourneau a perdu beaucoup de son mystère. En quelques lignes nous donnerons un aperçu des résultats qui sont nécessaires pour mieux situer notre étude.

Les bilans thermiques et les bilans matières jouent un rôle considérable aussi bien dans la compréhension théorique du fonctionnement du haut fourneau que dans son exploitation.

Il est possible d'affiner la connaissance des besoins thermiques en tenant compte des niveaux de températures où les échanges se produisent. Au lieu d'un bilan global du haut fourneau, un bilan étagé est effectué pour deux ou plusieurs zones du haut fourneau. Décider quelles sont les réactions qui se produisent entre des frontières déterminées est au coeur du problème. Michard (1) a élaboré un modèle mathématique du haut fourneau qui permet d'interpréter les faits expérimentaux et de fournir des précisions utilisables pour la conduite automatique du haut fourneau. Selon son modèle, cadre dans lequel se situe notre étude, la chaleur de combustion dégagée par la réaction exothermique au niveau des tuyères est cédée à la charge solide (partiellement liquide) qui s'étend du plan des tuyères au niveau de chargement. La réaction endothermique $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ entraîne l'existence d'un palier thermique, appelé zone de réserve thermique. Ce fait est confirmé expérimentalement.

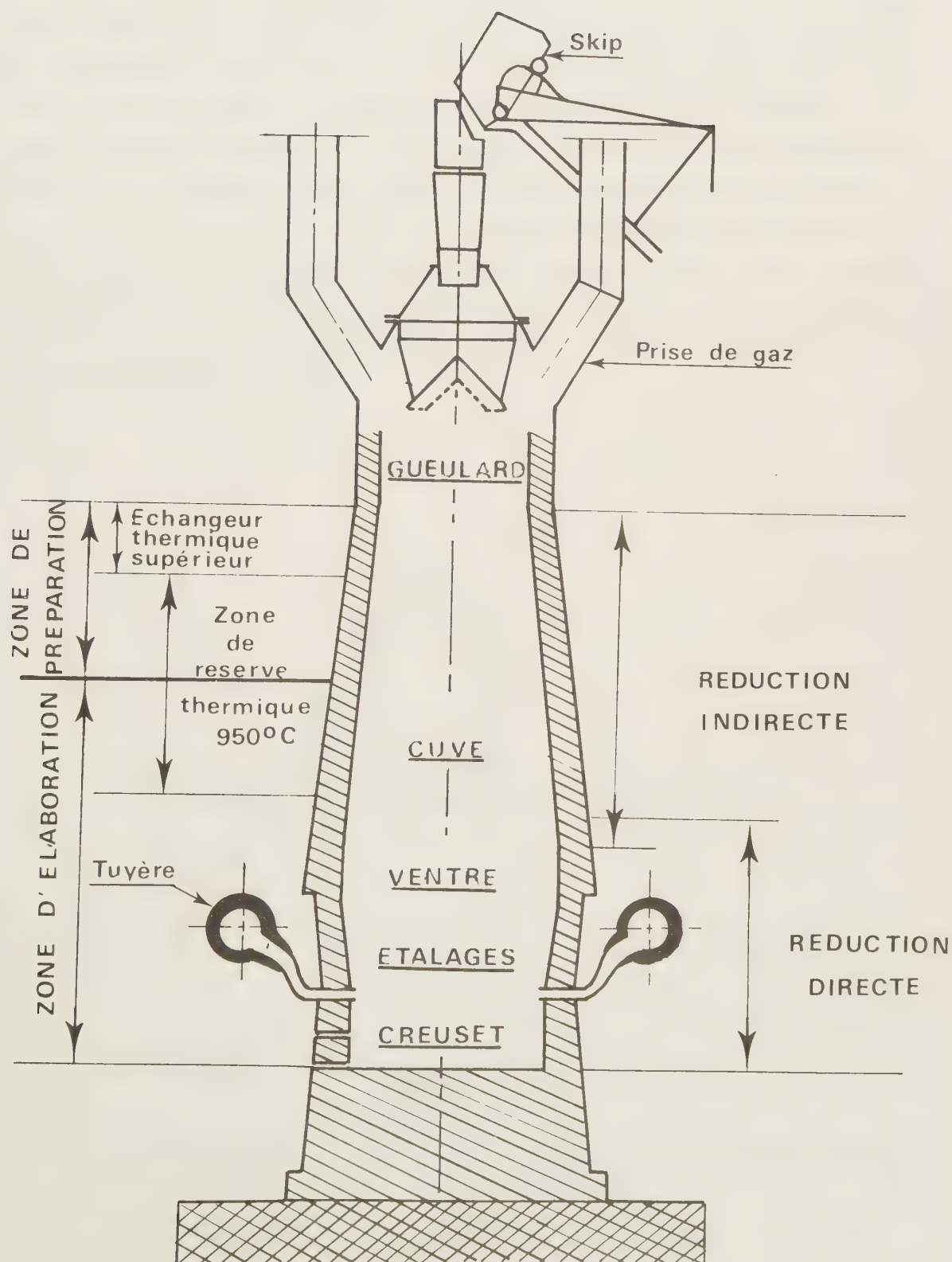


Figure VI-1 Schéma de fonctionnement du haut fourneau (d'après (2))



L'existence de cette zone de réserve thermique permet d'établir deux bilans séparés pour les deux zones que définit, dans le haut fourneau, un plan de coupure dans la zone de réserve thermique (2). Ces deux zones sont appelées zone d'élaboration et zone de préparation. Dans la zone d'élaboration, les besoins thermiques sont assurés par la combustion de carbone et par le vent chaud. Dans la zone de préparation, les besoins thermiques sont assurés par le gaz chaud entrant à 1000°C environ (*figure VI.1*). Dans la cuve du haut fourneau qui recouvre l'échangeur thermique supérieur et la zone de réserve thermique, le carbone est inerte, (hypothèse importante du modèle) et la réduction des oxydes de fer se fait par voie indirecte. Rist a précisé les conditions de réduction dans la cuve et construit un graphique facilitant la compréhension de la réduction et du bilan thermique. Un diagramme de Rist pour un haut fourneau est représenté sur *la figure VI.2*. La théorie est exposée en détail dans (3). Des exemples d'utilisation pratique sont présentés dans (4).

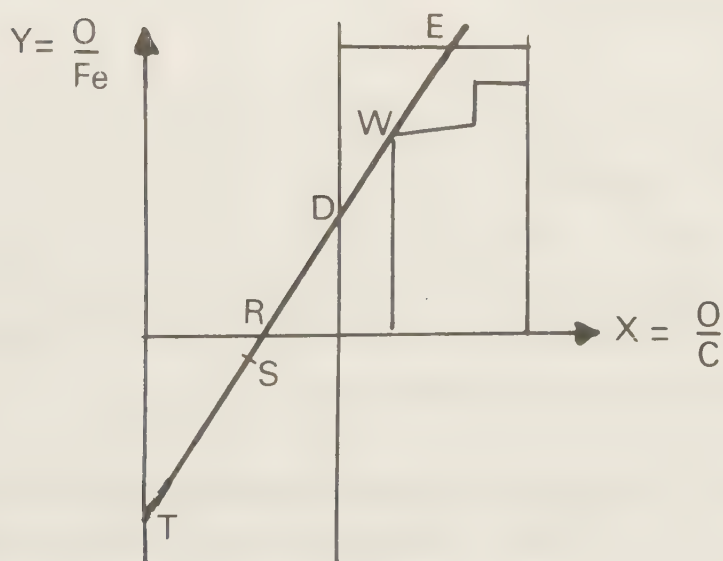


FIGURE VI.2

Diagramme de Rist pour une réduction idéale dans un haut fourneau.

L'axe des X représente le degré d'oxydation du gaz et l'axe des Y le degré d'oxydation des solides. Une droite opératoire TE représente la composition du gaz et du solide coexistant dans le haut fourneau. La pente de la droite opératoire est égale au rapport du nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes de fer passant par unité de temps dans une section. Elle représente la consommation de coke du haut fourneau par tonne de fonte (mise au mille). Le point W est le point d'équilibre gaz - fer - wüstite à la température de la zone de réserve thermique.

- E a pour coordonnées les compositions du gaz et des solides au gueulard.
- EW représente la zone de préparation où l'aggloméré est chauffé et réduit en wüstite par réduction indirecte.
- WT représente la zone d'élaboration (WD : réduction indirecte de la wüstite par le gaz réducteur CO ; DR : réduction directe de la wüstite par le carbone ; RS : réduction du phosphore et du silicium ; ST : combustion du carbone aux tuyères).

Les phénomènes thermiques qui ont lieu dans la zone d'élaboration du haut fourneau sortent du cadre de cette étude. Nous retenons cependant que pour une température de vent, une composition de fonte, un poids de laitier par tonne de fonte, une température de laitier et de fonte et des pertes thermiques donnés, ces phénomènes imposent à la droite opératoire de passer par un point fixe P. Les détails de la détermination du point P sont fournis par Rist et Meysson (2).

Lorsque la réduction est idéale, la droite opératoire passe par le point W. Dans des conditions réelles (durée de maintien des solides dans la cuve insuffisante, vitesse de réduction insuffisante) la droite opératoire passe à la gauche du point W. Pour un temps de maintien déterminé dans la cuve, les droites opératoires qui correspondent à diverses consommations spécifiques de gaz réducteur, admettent une enveloppe. Cette enveloppe est obtenue en ignorant les phénomènes thermiques de la zone d'élaboration. Si on en tient compte, la droite opératoire correspondant à un temps donné de maintien (c'est-à-dire une production donnée) est la tangente à

l'enveloppe passant par P. la mise au mille est déterminée.

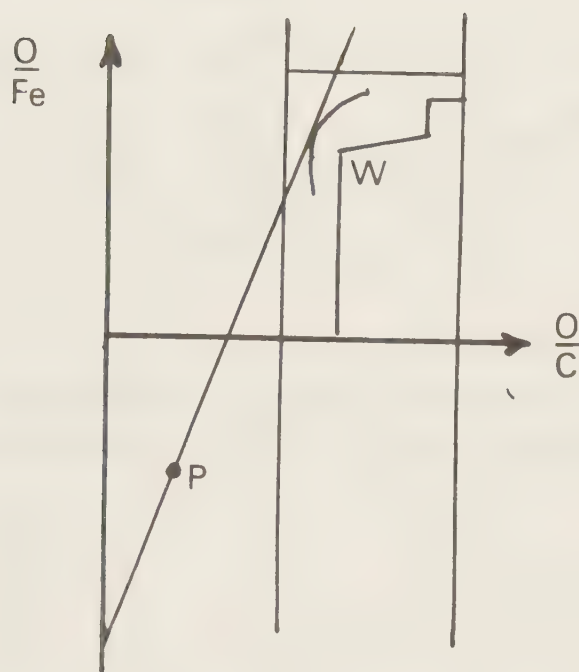


FIGURE VI.3

Droite opératoire du haut fourneau complet.

Il existe plusieurs enveloppes correspondant à différentes durées de séjour (production) et différentes températures de vent. L'ensemble de ces courbes caractérise la réductibilité du matériau. Elles sont susceptibles d'une détermination expérimentale dans le four à contre-courant Borist.

La réduction de l'aggloméré d'Hayange a été étudiée systématiquement (5). La réduction a été suivie par analyse chimique qui donne le degré d'oxydation et de carburation des solides, l'analyse du gaz usé a été effectuée elle-aussi. Les auteurs n'ont pas constaté l'apparition d'une zone inactive même pour des durées de séjour très importantes (8 heures). Cette durée de réduction importante a été attribuée à des facteurs minéralogiques liés à :

- la présence d'une gangue importante qui s'oppose au passage du gaz réducteur et du gaz oxydé
- la réductibilité des oxydes supérieurs qui dépend de leur nature. L'aggloméré d'Hayange contient essentiellement de la magnétite réputée moins réductible que les autres oxydes.

L'interprétation d'un test de réduction à contre-courant s'appuie sur la mesure du degré d'oxydation et sur l'analyse de gaz. Ce sont des critères globaux qui ne précisent pas directement les mécanismes réels de la réduction. La spectrométrie Mössbauer, au contraire, va nous permettre d'approfondir le chevauchement des mécanismes de réduction mis en évidence dans l'étude précédente.

Il est aussi extrêmement tentant d'obtenir enfin le profil des phases dans des conditions de marche très proches de celles du haut fourneau.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'aggloméré a été fabriqué à Hayange (1971). La composition pondérale obtenue par analyse chimique est fournie ci-dessous.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fer	MnO	MgO	P_2O_5	C
13,1	5,7	18,0	1,95	41,9	0,61	1,95	1,8	0,025

Le degré d'oxydation du fer est le suivant :

Fer total	Fer métal	Fer 2^+	Fer 3^+
41,90	0,78	10,16	30,96

Nous avons utilisé la même granulométrie 5-8 mm que dans l'étude en lit fixe.

rapport d'oxydation des solides

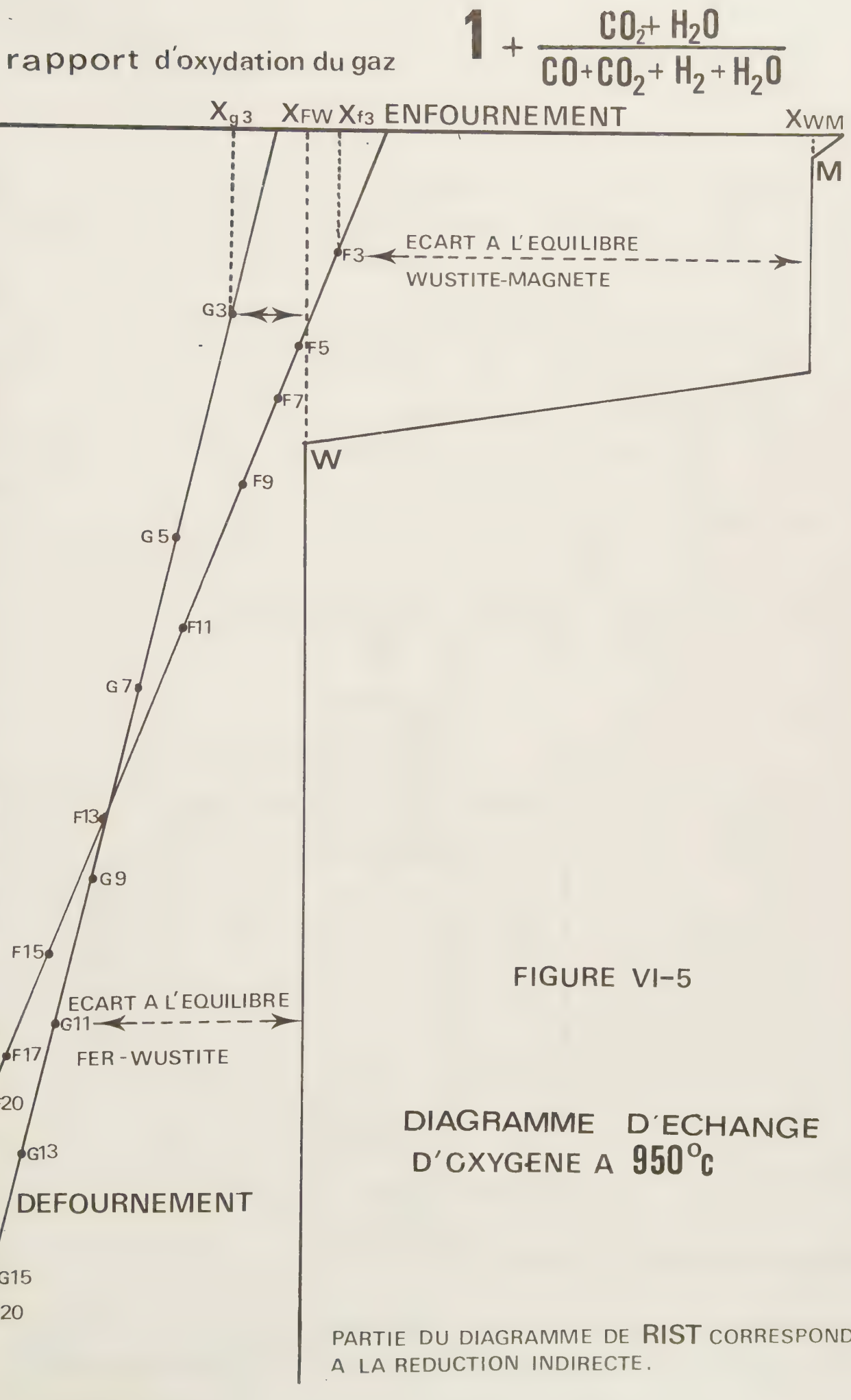


FIGURE VI-5

DIAGRAMME D'ECHANGE D'OXYGENE A 950°C

PARTIE DU DIAGRAMME DE RIST CORRESPONDANT A LA REDUCTION INDIRECTE.



La température du four est fixée à 950°C

La durée de réduction est 2^h30

La composition du gaz est CO 40 %, H₂ 2 %, N₂ 58 %

Deux essais ont été déterminés pour des valeurs différentes des consommations spécifiques de gaz réducteur : 2,5 moles H₂ + CO et 4,15 mole H₂ + CO par atome-gramme de fer.

Les premières conditions correspondent sensiblement à une mise au mille de 600 kg/tonne de fonte.

Les échantillons ont été numérotés de -1 à 20 suivant les tranches de 5 cm d'épaisseur du graphique ci-joint (*figure VI.4*).

Les échantillons dont le numéro est supérieur à 16 sont déjà partiellement refroidis.

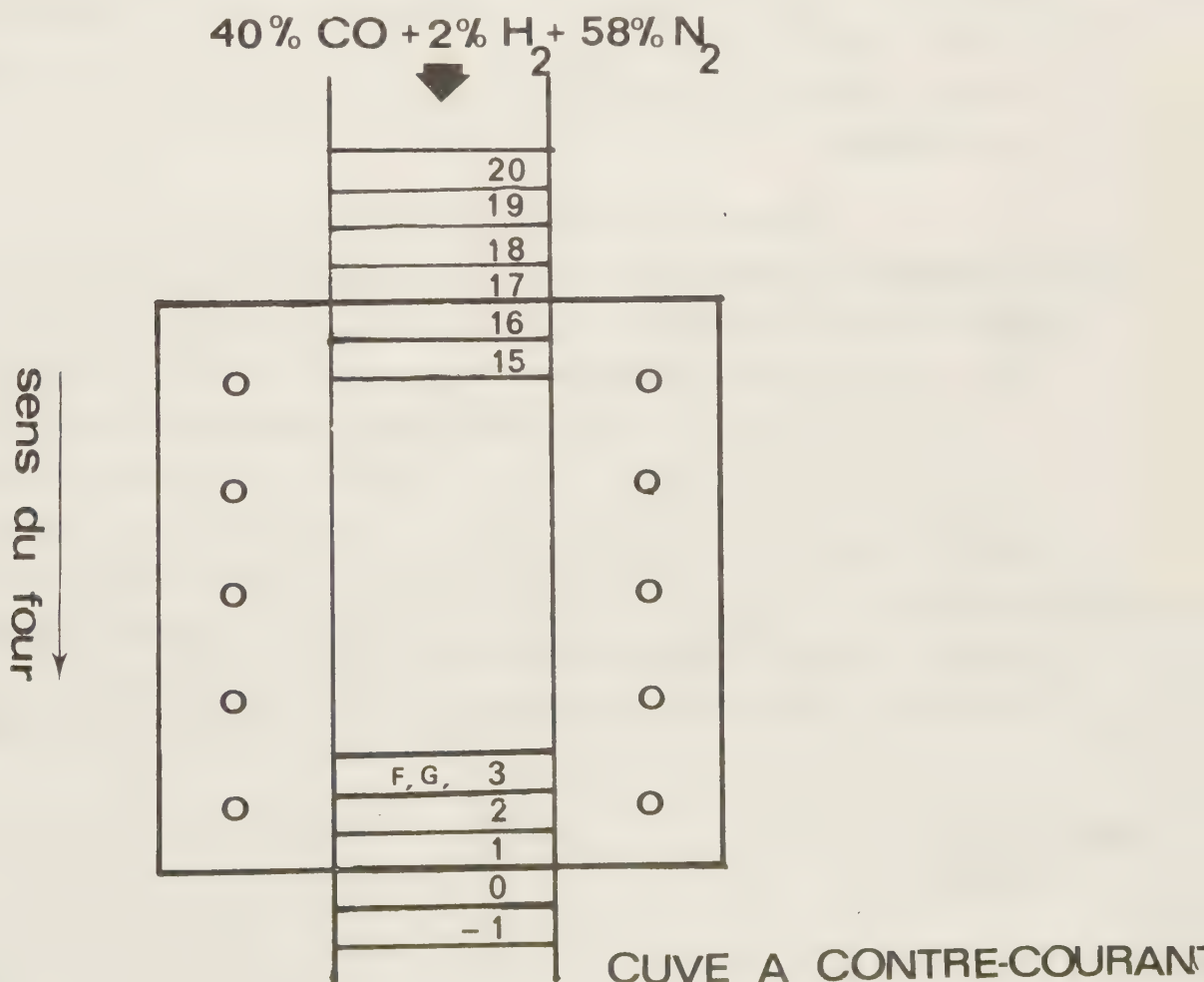


FIGURE VI.4

Position des échantillons dans le four à contre-courant.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué les spectres Mössbauer de dix tranches de chaque test. Les spectres sont représentés sur *les figures VI.6 et VI.7.*

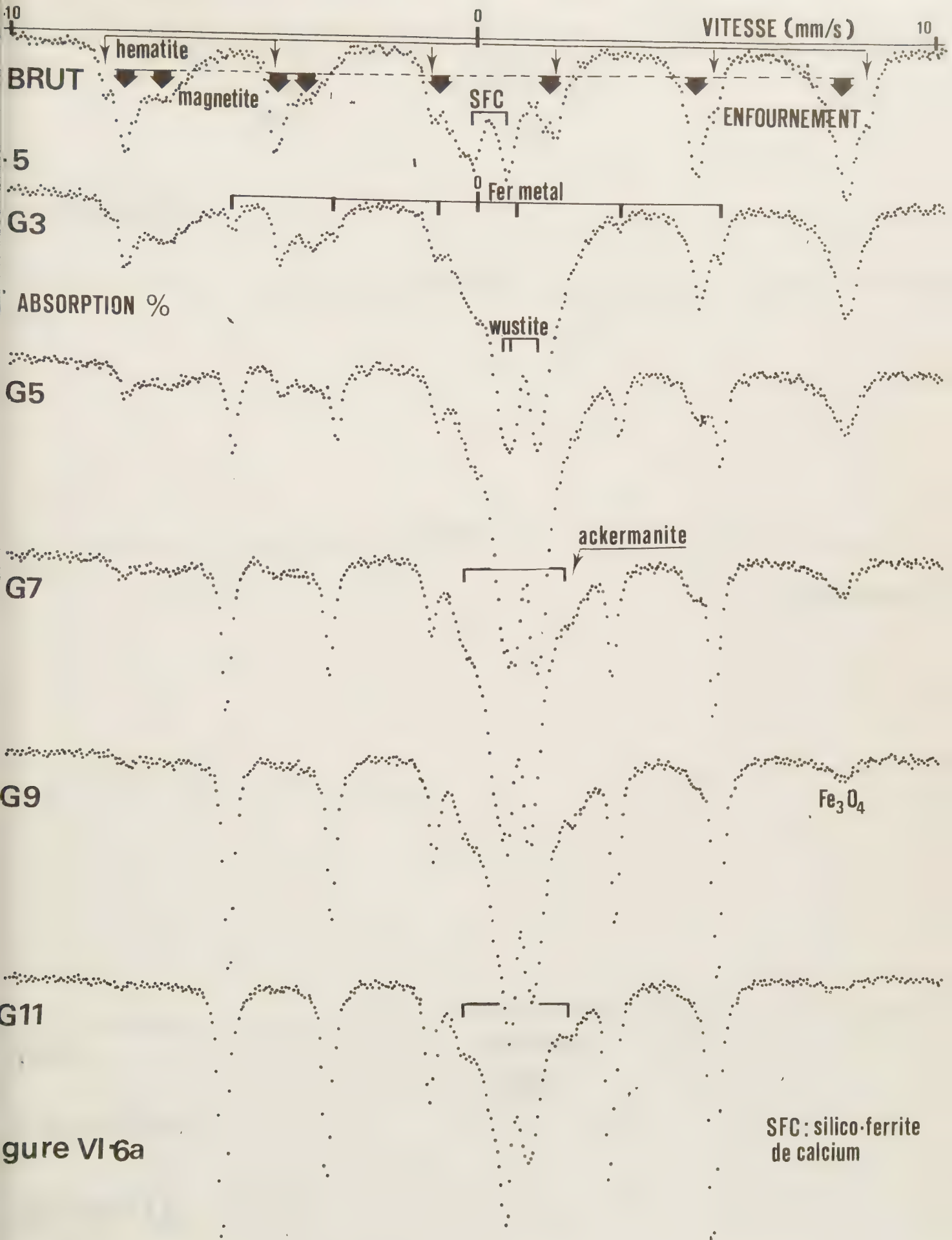
Les dépouillements numériques ont été effectués comme précédemment lors des tests de réduction en lit fixe. Les résultats sont indiqués dans les tableaux VI.1 et VI.2.

Les profils de l'évolution des phases en fonction de la position dans le four à contre-courant et de la durée de réduction, sont représentés sur *les figures VI.8 et VI.9.*

La spectrométrie Mössbauer nous a donc permis de fournir pour la première fois une illustration quantitative de l'évolution des phases dans le four à contre-courant. Ces résultats sur la nature et sur la quantité des phases en présence sont probablement très proches des profils réels dans le haut fourneau.

Comme dans l'étude des tests de réduction en lit fixe, on observe la disparition des oxydes initiaux et l'apparition de wüstite et de fer. Une phase nouvelle apparaît en fin de réduction, la cémentite. Son identification par spectrométrie Mössbauer est immédiate. Ses paramètres hyperfins sont $H = 206 \text{ KO}_e$ $IS = 0,20 \text{ mm/s}$. Nous avons effectué son dosage à partir de la raie moyenne ($- 1,78 \text{ mm/s}$) qui est isolée. L'aire totale correspondant à la cémentite a été obtenue en divisant l'aire de ce pic par 0,158. Nous avons obtenu ce coefficient à partir d'un aggloméré réduit à 850°C par CO pur dans lequel 40 % du fer s'est transformé en cémentite. Les résultats obtenus dans l'étude de cémentite extraite d'aciers revenus n'ont pas conduit à une valeur du facteur f très précise ce qui nous a conduit à assimiler le rapport

$$\frac{f_{\text{Fe}_3\text{C}}}{f_{\text{Fe}}} \quad \text{à l'unité.}$$



gure VI 6a

T: 950°C série G REDUCTION A CONTRE-COURANT

CONSOMMATION SPECIFIQUE: 4,15 moles $H_2 + CO$ / atome Fe



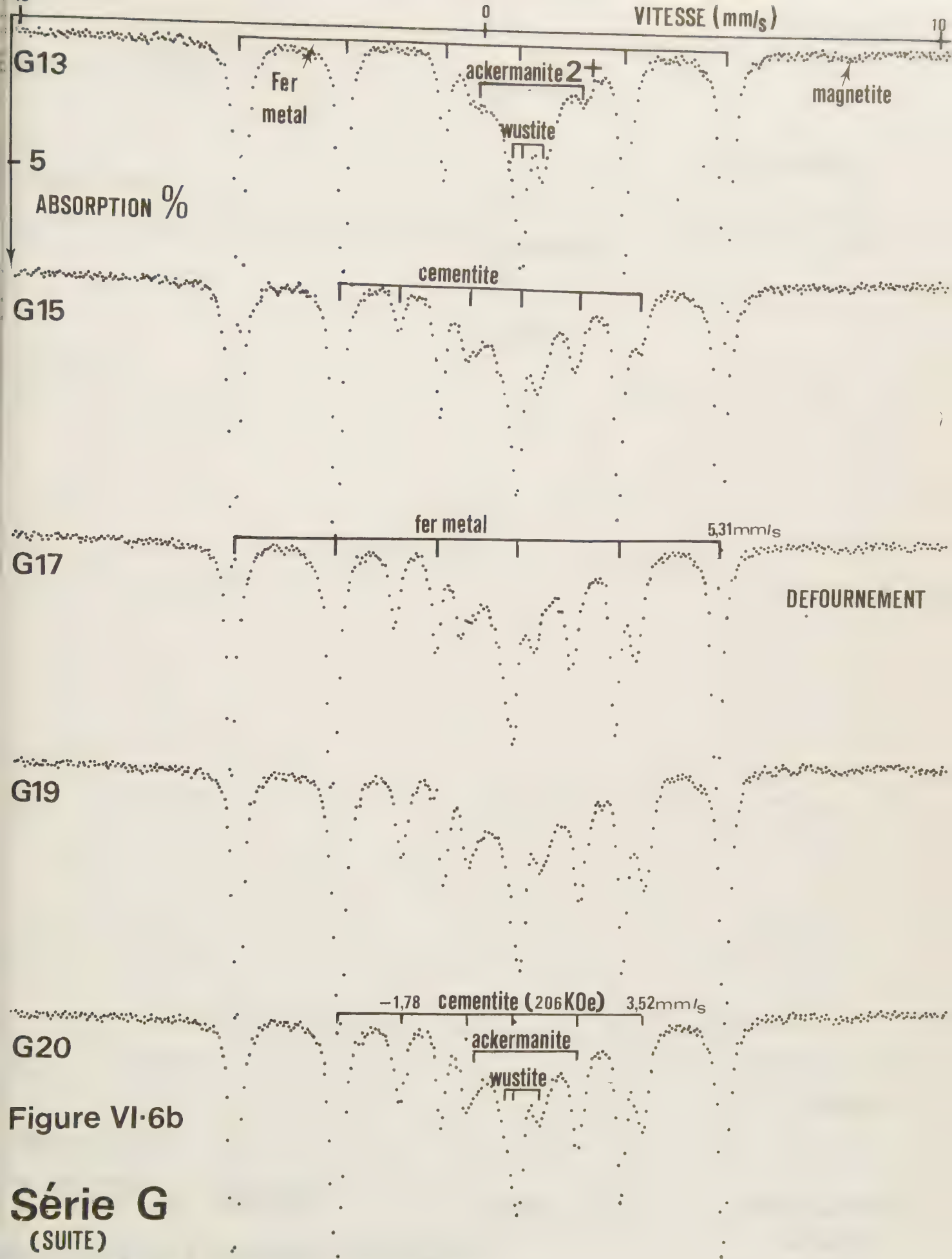


Figure VI-6b

Série G
(SUITE)

T : 950°C

REDUCTION A CONTRE-COURANT

CONSOMMATION SPECIFIQUE : 4,15 moles $H_2 + CO$ /atome Fe



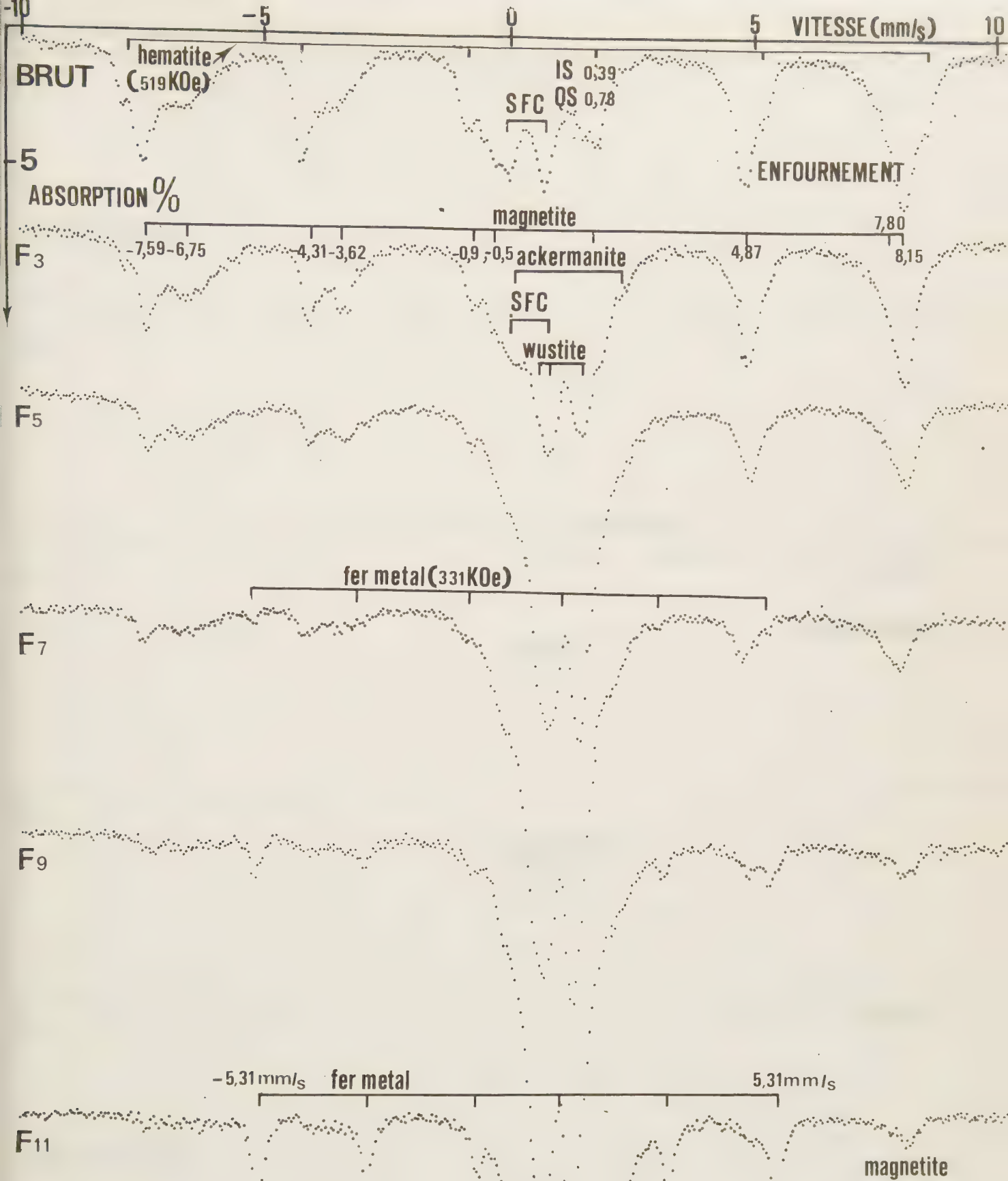


figure VI-7a

T: 950°C série F

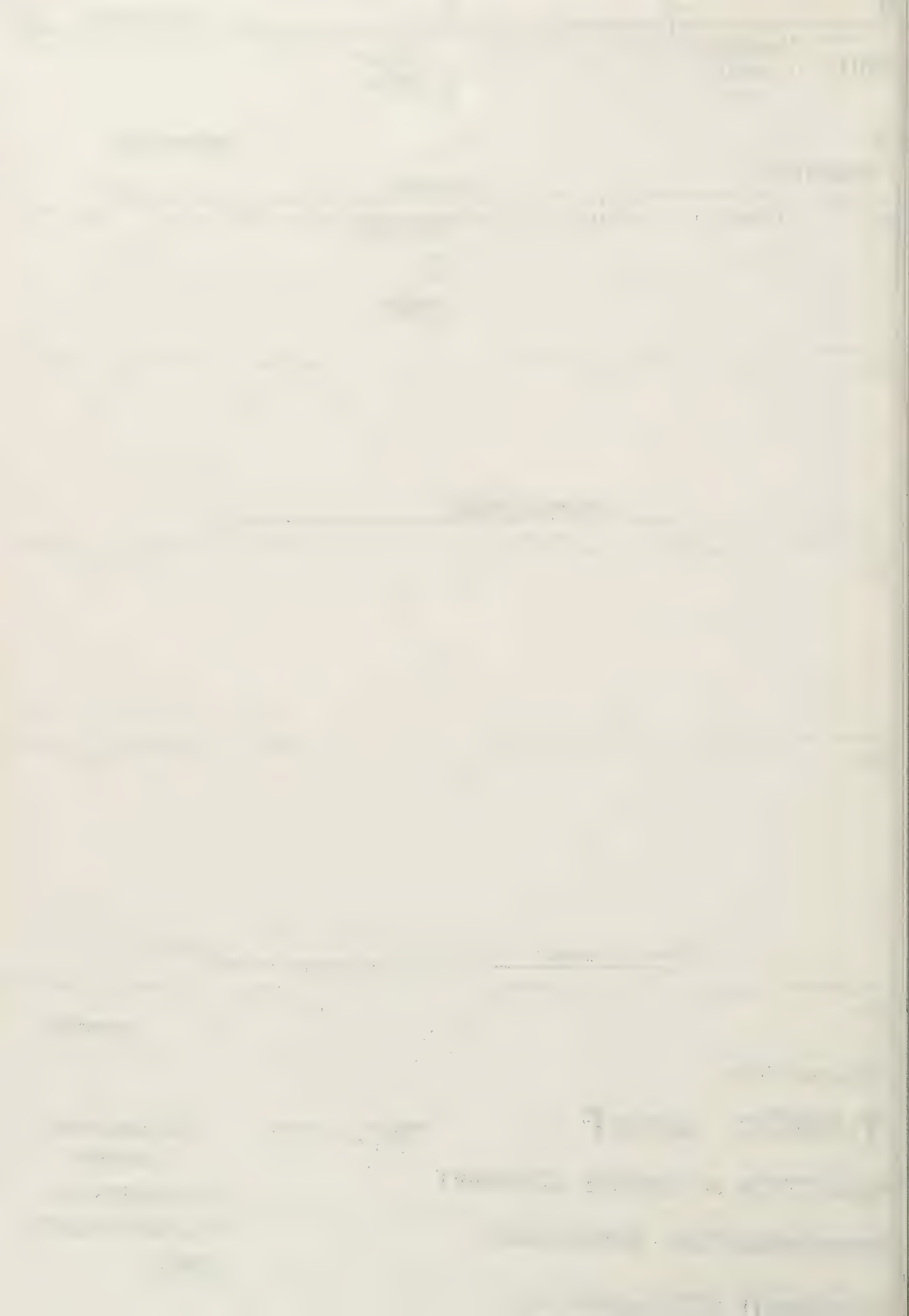
REDUCTION A CONTRE - COURANT

CONSOMMATION SPECIFIQUE:

2,5 moles H₂ + CO / atome Fe

SFC: silico-ferrite de calcium

LES POSITIONS DES PICS SONT INDIQUEES EN MM/s



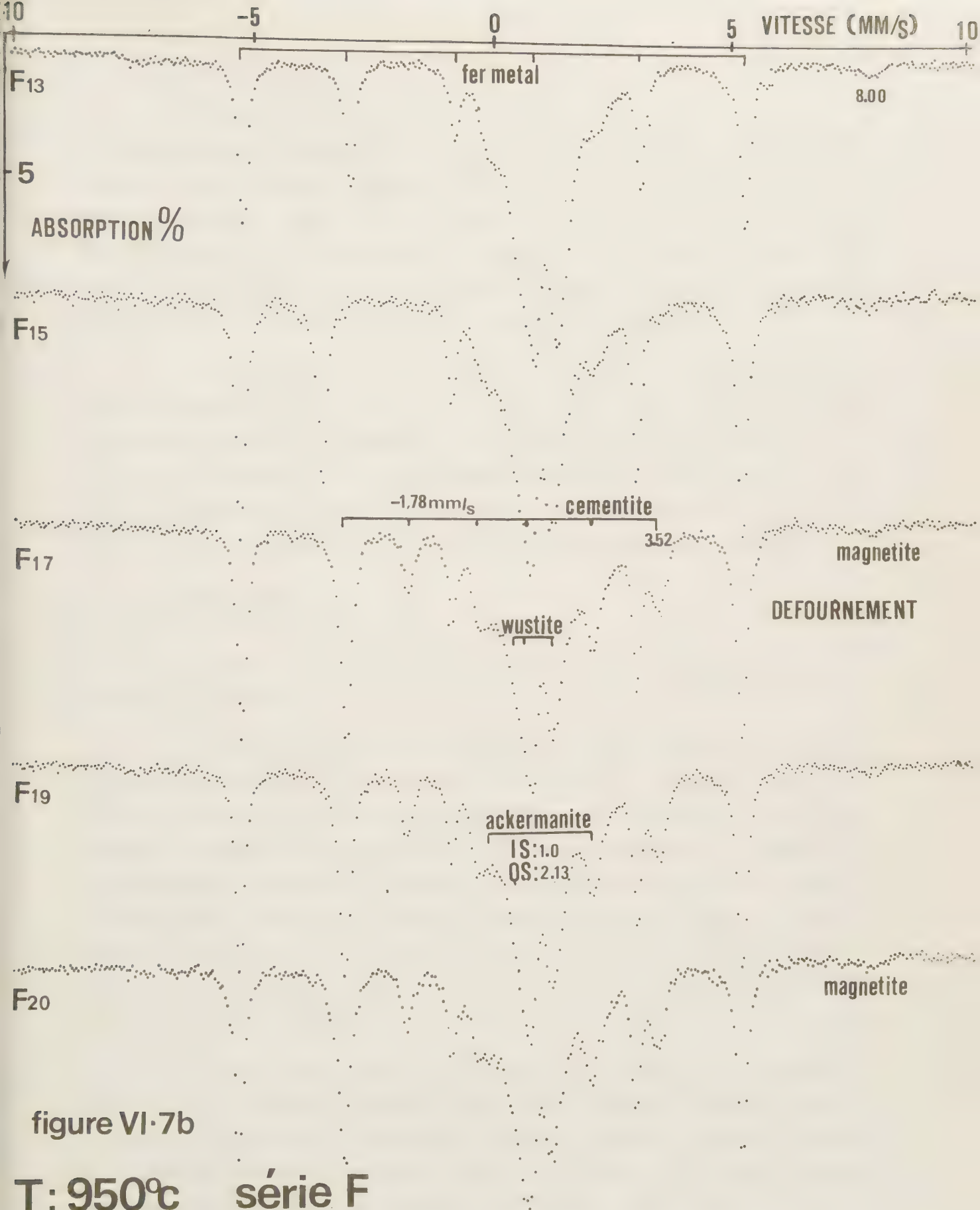


figure VI-7b

T: 950°C série F
(SUITE)

REDUCTION A CONTRE-COURANT

CONSOMMATION SPECIFIQUE : 2,5 moles $H_2 + CO$ /atome Fe



On peut alors calculer la quantité de carbone contenue dans la cémentite de l'aggloméré et la comparer à la quantité de carbone mesurée par analyse chimique (*figure VI.10*). On constate un très bon accord entre les mesures. Dans un test à contre-courant, le carbone se combine au fer pour donner de la cémentite. La formation de suie est certainement peu importante. La cémentite n'apparaît que pour des concentrations en gaz réducteur élevées et surtout dans les régions déjà refroidies.

On observe une grande similitude entre les profils d'évolution des phases lorsque la réduction s'effectue à contre-courant avec une consommation spécifique importante et lorsque la réduction s'effectue en lit fixe. Par contre, il y a de notables différences lorsque la consommation spécifique est réduite : le fer métal n'apparaît plus dès les premiers stades de la réduction et la quantité de wüstite formée est importante.

IV - INTERPRETATION

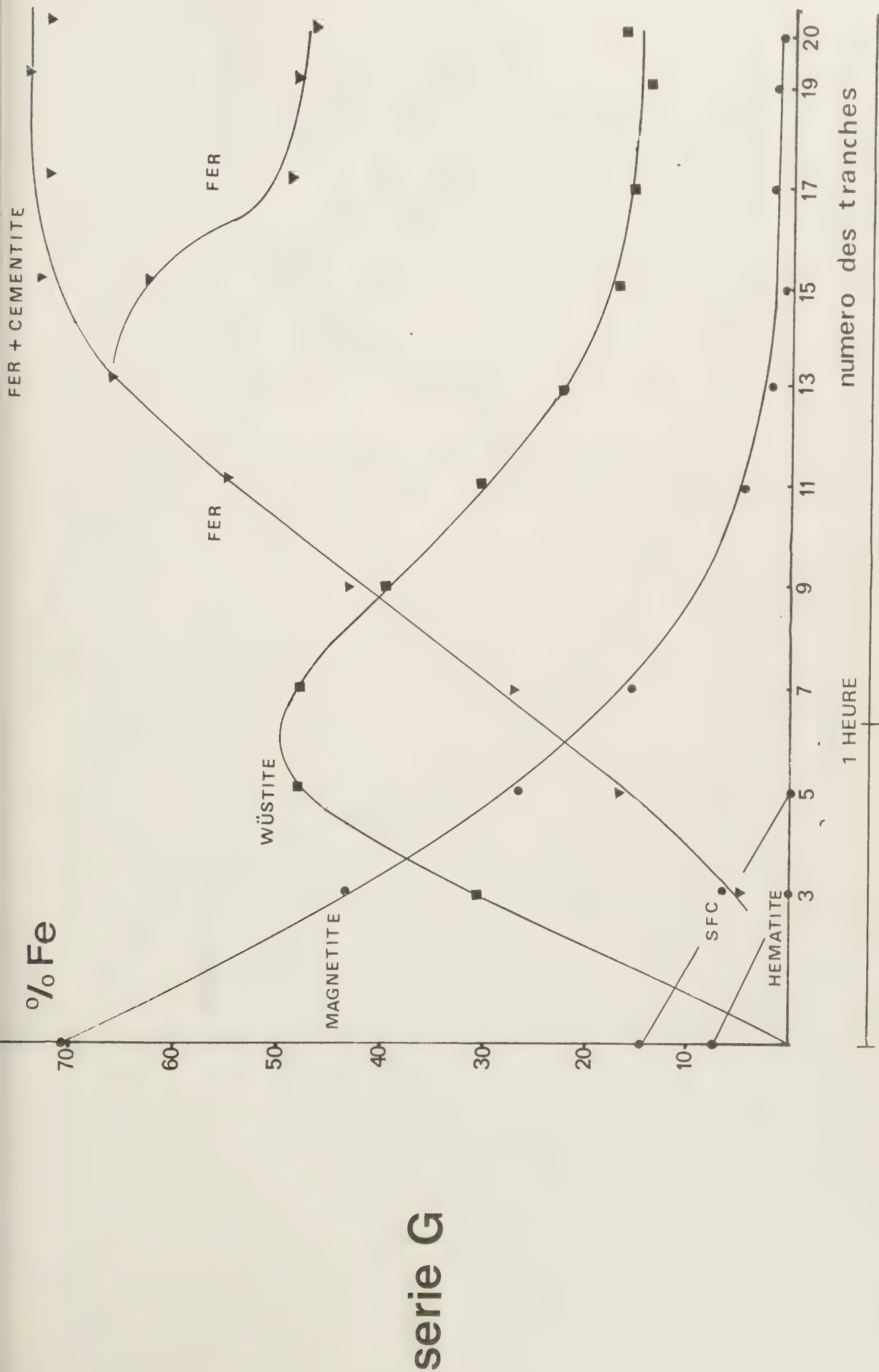
Nous utilisons le diagramme d'échange d'oxygène pour interpréter nos résultats.

Si on corrige la position de la droite opératoire par la quantité de carbone provenant de la dissociation de l'oxyde de carbone, la droite obtenue représente réellement, jusqu'à l'échantillon 15 environ, le degré d'oxydation des solides et celui du gaz en présence. Au-delà, il est nécessaire de corriger le degré d'oxydation des solides par le degré de carburation des solides puisque le dépôt de suie est faible pour les compositions de gaz, les consommations spécifiques et les températures étudiées. Les droites opératoires corrigées correspondant aux deux régimes de réduction utilisés ont été tracées sur *la figure VI.5*.

Nous avons indiqué sur chaque droite opératoire la position des échantillons étudiés, obtenue à partir de l'analyse chimique donnant le degré d'oxydation et la quantité de carbone déposée. La région interdite du diagramme d'échange, pour des oxydes de fer purs a été tracée. Le point W correspondant à la réduction idéale de la wüstite a été placé en tenant compte des 2 % d'hydrogène (6).

Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Ferri Ca	Gang 3 ⁺	Gang 2 ⁺	FeO	Fer	Fe ₃ C	Fer + Fe ₃ C			Fer 2 ⁺		Fer 3 ⁺	
								M	C		M	C	M	C
B 8,2	70,5	15,1	6,2	0	0	0	0	0	1,8		70,4	73,9	27,8	24,3
G3 0,9	44	6,4	1,7	4,9	31	4,9	0	4,9	5,2		54,4	50	40,6	45,5
G5 0	27	0	0	6,6	49	17,4	0	17,4	16,5		59	58,5	23,6	24
G7 0	16,4	0	0	6,1	49	28,4	0	28,4	28		54	54,5	17,5	17,7
G9 0	9	0	0	6,7	40,5	44	0	44	42,5		44,5	48,5	11,7	10,2
G11 0	5,1	0	0	7,3	31,4	56,5	0	56,5	55		35,8	38	8	7
G13 0	2,4	0	0	6,5	23,5	67,5	0	67,5	65		27,2	31	5,2	4,2
G15 0	1,2	0	0	6	18,1	63,7	11,2	74,9	72		21,7	26	3,5	2,2
G17 0	2,6	0	0	7	16,8	48,7	24,9	73,6	69		22,2	27,5	4,9	3,65
G19 0	2,3	0	0	7,2	15	48,9	26,6	75,5	72		21,7	26	2,7	1,35
G20 0	1,8	0	0	7	17,5	46,4	27,3	73,7	70		23,6	27,5	2,7	2,1

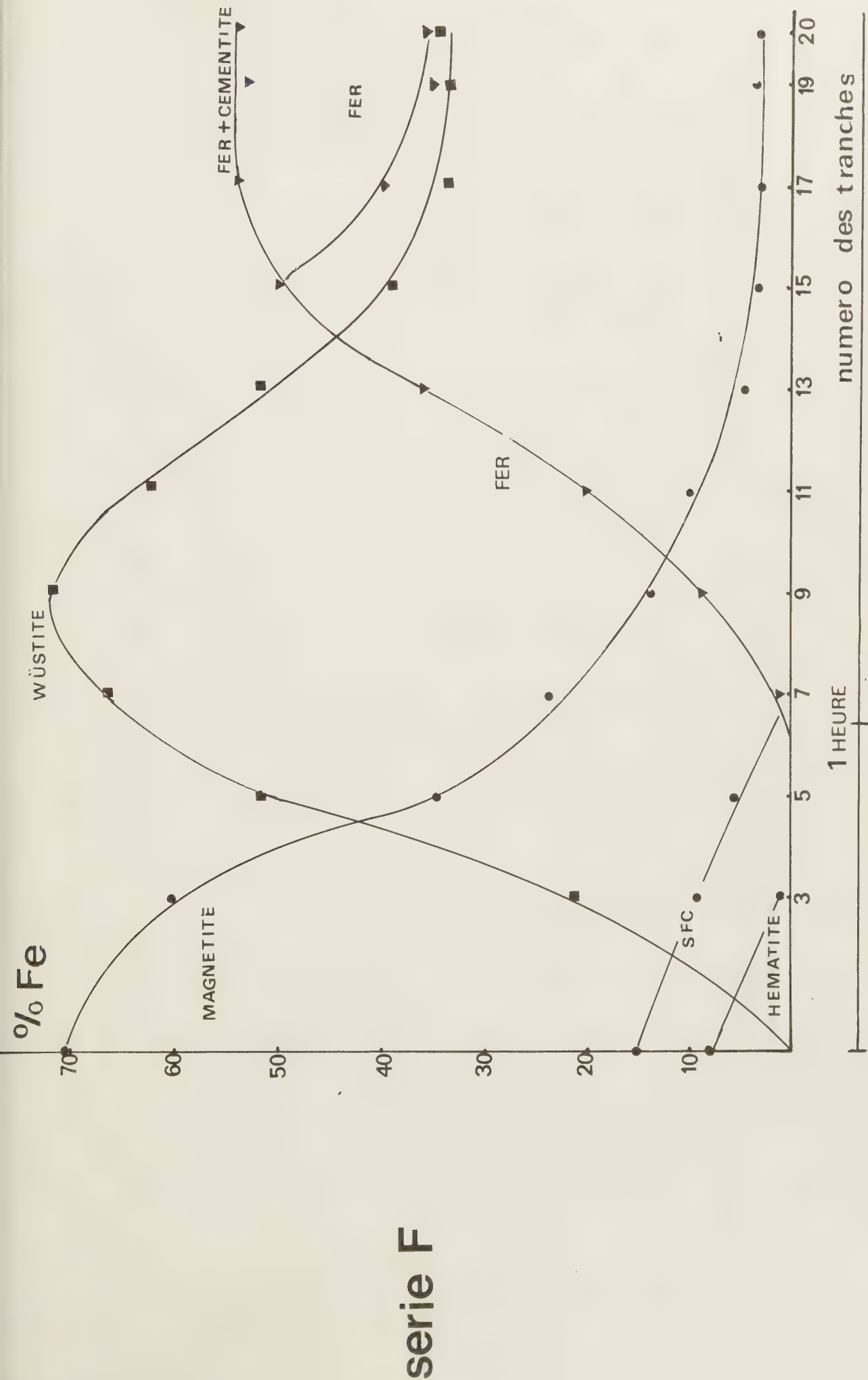
Tableau VI.1 - Dépouillement des spectres Mössbauer effectués sur les tranches déformées d'aggloméré obtenues par réduction à contre courant à 950°C. Consommation spécifique 4,15 moles (CO + H₂)/atome gramme de fer. Comparaison avec les mesures chimiques.



temps

PROFIL DES SOLIDES DANS UN FOUR A CONTRE-COURANT. $T = 950^{\circ}\text{C}$, 4,15 moles $\text{CO} + \text{H}_2$ par atome gramme de fer
(résultats de spectrométrie MOSSBAUER)





PROFIL DES SOLIDES DANS UN FOUR A CONTRE-COURANT. $T = 950^{\circ}\text{C}$. 2,5 moles $\text{CO} + \text{H}_2$ par atome-gramme de fer
(résultats de spectrométrie MOSSBAUER)



	Fe_2O_3	Fe_3O_4	S.F.C.	$\text{G}3^+$	$\text{G}2^+$	FeO	Fe	Fe_3C	$\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$		$\text{Fe } 2^+$		$\text{Fe } 3^+$	
									Möss.	Chim.	Möss.	Chim.	Möss.	Chim.
Brut	8,2	70,5	15,1	6,2	0	0	0	0	0	1,8	70,4	73,9	27,8	24,3
F3	0,9	61	9,7	2,2	4,4	21,6	0	0	ϵ	3,1	48,3	44	51,7	53
F5	0	35	6,2	1	5,6	52	ϵ	0	ϵ	2,6	63,9	64	36	33
F7	0	24,4	0	2,5	4,2	67,2	1,8	0	1,8	3,4	70,9	72	27,2	24,5
F9	0	14,1	0	0	6,5	72,2	9,1	0	9,1	8,6	71,3	73	19,2	18,8
F11	0	10,5	0	0	6,3	63	20,6	0	20,6	19,2	63,7	66	16,1	15
F13	0	4,9	0	0	6,4	52,5	36,5	0	36,5	34,5	52	58	10,5	7,6
F15	0	3,7	0	0	6	39,6	50,7	0	50,7	49	40,2	45,5	8,4	5,7
F17	0	3,7	0	0	7,1	34	40,2	15	55,2	53	37,3	39	7,5	8,3
F19	0	4	0	0	6,7	34	35,1	20,2	55,3	53	37	39	7,7	8
F20	0	3,4	0	0	6,5	35	36,2	18,9	55,1	54,5	37,3	38,6	7,6	6,85

Tableau VI. 2 - Dépouillement des spectres Mössbauer effectués sur les tranches défournées d'aggloméré obtenues par réduction à contre courant à 950°C. Consommation spécifique 2,5 moles ($\text{CO} + \text{H}_2$)/atome gramme de fer. Comparaison avec les mesures chimiques.

En fait, la présence d'éléments en substitution dans la wüstite provenant de la réduction de la magnétite impose à la droite opératoire des conditions plus strictes. Dans des conditions idéales d'équilibre, elle doit passer par un point W' situé à gauche du point W. L'existence probable de silicoferrites du type $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ apparaissant comme état transitoire dans la réduction des silicoferrites de chaux conduit à un déplacement similaire. Ces substitutions qui n'ont qu'une influence secondaire sur la cinétique de réduction en lit fixe d'un aggloméré voient leur rôle amplifié dans le four à contre-courant : elles agissent directement sur la position de la droite opératoire.

Il serait sans doute plus rigoureux de calculer le rendement à partir du point W' que du point W. W' est susceptible d'une détermination expérimentale à partir de la durée de réduction importante dans un four à contre-courant. La détermination du rendement à partir du point W est cependant plus commode surtout pour comparer des agglomérés différents.

Les figures VI.8 et VI.9 peuvent être interprétées de deux façons différentes : elles représentent d'une part le profil d'évolution des solides dans la cuve à un moment donné (en abscisse est portée la position de la tranche), d'autre part elles représentent l'évolution des oxydes dans une tranche particulière en fonction du temps

La composition du gaz réducteur variable en fonction du temps est représentée sur la droite opératoire.

Vis-à-vis d'un grain, on peut considérer que la réduction en lit fixe s'effectue avec un gaz réducteur de concentration variable. C'est surtout ce point de vue que nous utilisons. Le modèle fondé sur des résultats obtenus sur la réduction en lit fixe nous fournira un moyen d'interpréter les observations sur la réduction à contre-courant : les transferts gazeux nécessaires à la réduction sont liés directement à la perméabilité de la gangue et à l'écart entre la concentration à l'extérieur du grain et la concentration à l'équilibre.

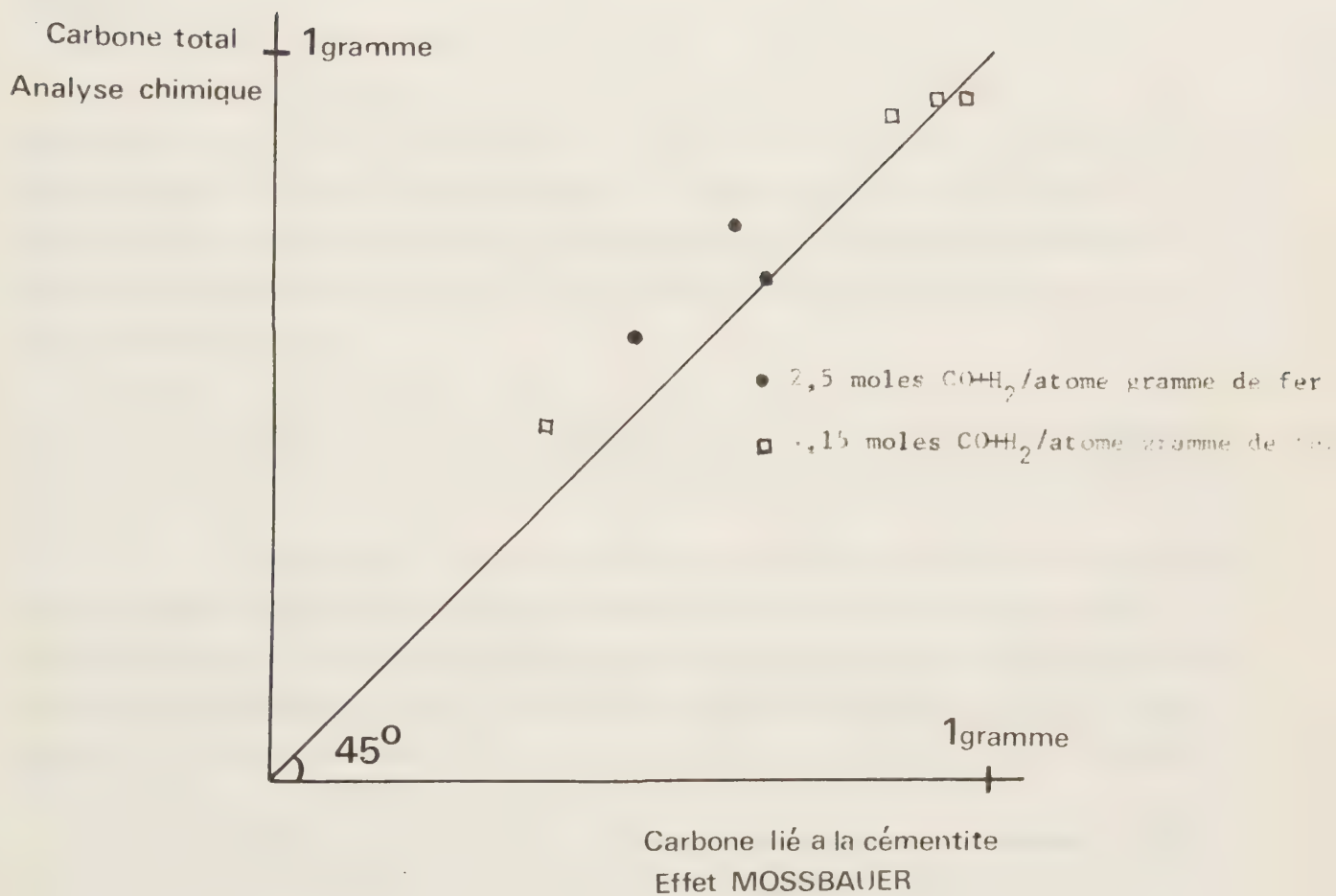


Figure VI-10 Corrélation entre les résultats de spectrométrie Mössbauer donnant la quantité de carbone liée à la cémentite et la quantité totale de carbone obtenue par analyse chimique. Les résultats sont donnés pour 100 g d'aggloméré réduit.



IV.1 - Consommation spécifique 4,15 moles/atome gr. de fer (série G)

L'écart entre la concentration des gaz réducteurs dans le plan d'enfournement et la concentration d'équilibre wüstite/magnétite, x_{WM} est grand : la vitesse de réduction de la magnétite est importante comme l'indique la *figure VI.7*. Il en est de même pour la réduction des ferrites de calcium et de l'hématite.

Les gaz réducteurs dans le plan d'enfournement sont suffisamment réducteurs pour transformer la wüstite en fer et on observe l'apparition de fer métal dès le repère 3 (échantillon G3). Cependant, la concentration x_{g3} est proche de la concentration x_{WM} correspondant à l'équilibre fer/wüstite et les transferts de gaz régis par cet écart, sont faibles. La quantité de fer formée est faible.

Au fur et à mesure que la réduction se poursuit, la concentration de gaz réducteur augmente (contre-courant) et l'apparition du fer s'accélère.

On constate, en accord avec le diagramme d'équilibre (*figure VI.6b*) que la cémentite apparaît pour des concentrations en gaz réducteur élevées (échantillon G15). Les échantillons déjà refroidis contiennent une quantité plus importante de cémentite. Nous avons déjà vu que la formation de suie est négligeable. Il n'en est pas de même si les conditions de réduction sont changées.

Nous avons effectué, à diverses températures, des essais de réduction en lit fixe par CO avec un débit supérieur au débit critique.

A 950°C, sur les échantillons réduits à 90 %, la comparaison des résultats obtenus par effet Mössbauer et par analyse chimique indique qu'une quantité équivalente de carbone existe sous forme de suie et de cémentite. A 850°C, il y a cinq fois plus de carbone sous forme de suie que sous forme de cémentite. A 750°C, même sur les échantillons réduits partiellement, la quantité de suie est encore plus importante. La spectrométrie Mössbauer fournit un moyen commode et rapide de déterminer le carbone combiné au fer sous forme de cémentite.

Nos observations s'expliquent en partie par une compétition entre la vitesse de décomposition de CO qui dépend de l'écart avec la courbe de Boudouard dans le diagramme d'équilibre et la vitesse de carburation.

IV.2 - Consommation spécifique 2,5 moles/at.gr. de fer (série F)

Cette consommation spécifique correspond aux conditions de marche usuelles en Lorraine.

Le gaz réducteur, dans le plan d'enfournement a une concentration en CO inférieure à la concentration d'équilibre x_{FW} et il n'y a pas formation de fer. La réduction de la magnétite est, elle aussi, assez lente (*figure VI.5*) : la distance $x_{f3} - x_{WM}$ est faible. La réduction de l'hématite et des ferrites de calcium est rapide.

La concentration en gaz réducteur dans la tranche F5 est supérieure à la concentration d'équilibre FeO/Fer des oxydes purs et on n'observe pas, ou très peu, de fer. Ceci est expliqué par la présence des éléments en substitution.

Un point extrêmement important est mis en évidence : il demeure dans l'échantillon F5 une quantité très importante (35 % des atomes de fer) de magnétite. Les résultats de F. Mosser et A. Rist sont confirmés (5).

Le spectre de l'échantillon F5 (*figure VI.7*) indique qu'une grande quantité de ferrite de calcium est réduite et que seuls les pics relatifs à la magnétite, à la wüstite et au fer de la gangue sont observés. La réduction des ferrites de calcium passe donc, en grande partie par le stade wüstite ; la présence d'autres phases transitoires en quantités trop faibles pour être détectées n'est cependant pas exclue.

Sur l'échantillon F5 on constate aussi que la plus grande partie du fer de la gangue a passé de l'état 3^+ à l'état 2^+ . Ce passage se fait donc pour des concentrations en gaz réducteur peu élevées. En fin de réduction, comme dans les tests de réduction en lit fixe, le fer de la gangue est à l'état 2^+ . Il n'y a pas eu formation de fer métal. Le passage du fer de la gangue de

l'état 3^+ à l'état 2^+ a déjà été observé par un examen micrographique en lumière transmise (5). La gangue de l'aggloméré non réduit a une couleur jaune et celle de l'aggloméré réduit une couleur verte.

On observe une petite quantité de fer dans l'échantillon F7. La comparaison du gaz réducteur dans cette tranche étant proche de la concentration d'équilibre x_{FW} , les transferts de gaz pour la réduction wüstite-fer sont peu importants. La vitesse d'apparition du fer augmente quand le degré d'oxydation du gaz diminue.

La wüstite apparaît en quantité plus importante que dans les tests de réduction en lit fixe. La forme des spectres permet d'affirmer que cette wüstite n'est pas saturée en fer. L'interprétation est analogue à celle qui a déjà été proposée lors de l'étude en lit fixe : superposition de spectres correspondant à la présence de protoxyde de composition comprise entre $Fe_{0,89}O$ et $Fe_{0,95}O$.

V - BASES DE L'INTERPRETATION MATHEMATIQUE DE LA REDUCTION A CONTRE-COURANT

Dans le traitement mathématique exposé dans le chapitre précédent, nous avons montré que le profil d'évolution des phases peut s'interpréter à partir des concentrations des phases en présence, des concentrations d'équilibre et de la perméabilité. Les résultats obtenus ne sont applicables que pour la réduction en lit fixe. Nous analysons maintenant quelle doit être la démarche de l'interprétation de la réduction à contre-courant.

Au paragraphe IV, nous nous sommes servi, pour l'interprétation, de la position de la droite opératoire qui implique l'analyse chimique des produits réduits ou du gaz réducteur dans le plan d'enfournement. Il est nécessaire d'effectuer le test de réduction pour obtenir ces données.

En fait, la nature de l'aggloméré, la mise au mille et la durée de séjour suffisent à définir le problème physique. L'objectif d'un modèle mathématique devrait être de positionner la droite opératoire à partir de l'analyse en phases (donnée par effet Mössbauer) de la perméabilité, et des conditions de réduction (consommation spécifique, durée de séjour).

L'intérêt d'un tel modèle réside dans la possibilité de déterminer les enveloppes des droites opératoires correspondant à des durées de séjour déterminées, la consommation spécifique étant un paramètre. La détermination des points P permet de placer les droites opératoires correspondant à différentes productions. On peut alors envisager d'optimiser le fonctionnement du haut fourneau.

Nous avons tenté de transposer le modèle du chapitre V au fonctionnement à contre-courant. L'importance de la durée du calcul à l'ordinateur nous interdit pour l'instant de réaliser complètement notre objectif.

De façon très schématique, les modifications nécessaires au modèle déjà exposé sont les suivantes :

- il faut remplacer les concentrations d'équilibre H_2/H_2O par les concentrations CO/CO_2
- il faut tenir compte de la formation de cémentite qui diminue le pouvoir réducteur du gaz
- on choisit pour paramètre le rapport CO/CO_2 au gueulard et l'on modifie au cours du temps la concentration du gaz réducteur en fonction de l'état de réduction du grain d'aggloméré.

Un calcul itératif doit déterminer le rapport CO/CO_2 au gueulard de telle façon qu'au bout du temps de séjour dans la cuve, fixé a priori, la concentration du gaz au plan de défournement ne contienne plus de CO_2 ce qui est une condition expérimentale. Il suffit ensuite d'examiner le degré d'oxydation du grain qui est simulé par un cube pour placer la droite opératoire.

VI - CARACTERES SPECIFIQUES DE LA REDUCTION DE L'AGGLOMERE LORRAIN

La spectrométrie Mössbauer et les autres techniques d'étude ont permis de mettre en évidence la présence d'éléments en substitution dans la magnétite de l'aggloméré brut et la morphologie connexe de la gangue dont la porosité n'autorise qu'une diffusion activée des gaz. Le rôle de ces deux caractéristiques ne nous est apparu clairement qu'à l'issue des expériences de réduction en lit fixe et à contre-courant.

Le rôle important joué par la cinétique lors de la réduction à contre-courant de l'aggloméré lorrain est mis clairement en évidence par la présence d'une quantité très importante de magnétite non réduite pour des concentrations supérieures à l'équilibre wüstite-fer. La coexistence de cet oxyde avec la wüstite et le fer a des conséquences désastreuses pour le rendement (3). Cette magnétite ne se réduira qu'en présence d'un gaz à fort potentiel réducteur qui devrait être réservé à la réduction de la wüstite.

Les déplacements des équilibres par les éléments en substitution dans la magnétite et la présence d'oxydes complexes, silico-ferrites de calcium en particulier, imposent à la droite opératoire des conditions différentes de celles que l'on peut prévoir à partir du diagramme de Chaudron. En particulier, quel que soit la durée de séjour, la droite opératoire ne passe pas par le point W correspondant aux oxydes purs.

Pour accéder à un meilleur rendement de l'agglomération, les résultats obtenus indiquent deux orientations principales de recherche :

- diminuer la quantité d'éléments substitués au fer dans la magnétite.
- augmenter la perméabilité de la gangue.

Sans changer la nature du mélange destiné à l'agglomération qui est souvent déterminée par des impératifs économiques, on peut cependant modifier le processus d'agglomération lui-même. Deux moyens sont envisagés :

- agir sur les conditions d'allumage qui déterminent partiellement la durée de maintien aux températures élevées.
- effectuer des traitements thermiques, soufflage de vent chaud par exemple, en vue d'augmenter la perméabilité de la gangue.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- (1) F. HIMBER et J. MICHARD *I.R.S.I.D. Rapport RE 91 "Le haut fourneau exemple de réacteur chimique à lit consommable" (1965)*
- (2) N. MEYSSON et A. RIST *I.R.S.I.D. Rapport RE 25 "Recherche graphique de la mise au mille minimale du haut fourneau à faible température de vent" (1963)*
- (3) A. RIST et G. BONNIVARD *Revue Métallurgie (1966) mars*
- (4) A. RIST, C. OFFROY, M. CHARTIER, M. ROUBY *CIT du C.D.S. (1964) 21, n° 6, 1527*
- (5) F. MOSSER et A. RIST *Rapport I.R.S.I.D.*
- (6) I. GABALLAH *Thèse, Nancy, 1971*

C O N C L U S I O N S

Si l'on regrette parfois que la spectrométrie Mössbauer ne soit pas sensible à tous les éléments, ce défaut apparent entraîne une spécificité intéressante dans les problèmes sidérurgiques que nous avons abordés. Il en résulte évidemment une simplification puisque seules les phases contenant du fer sont détectées.

Nous avons montré que la spectrométrie Mössbauer avec ^{57}Fe permet de décrire et de mesurer la répartition du fer suivant les degrés d'oxydation et suivant les phases contenues dans l'aggloméré lorrain. Ces phases sont la magnétite, l'hématite et un mélange complexe de silicoferrites de calcium dans lesquels le fer est à l'état 3^+ . Il existe également une faible quantité de fer 3^{2+} et de fer bas-spin dans la gangue de nature vitreuse.

De façon moins directe la spectrométrie Mössbauer trahit également la présence, dans la magnétite, d'éléments en substitution qui en modifient les propriétés. Ces éléments sont principalement l'aluminium et le calcium. L'hématite par contre ne contient pas d'éléments en substitution.

Pour mieux comprendre et ainsi mieux maîtriser les mécanismes de réduction de l'aggloméré dans le haut fourneau, la seule connaissance des résultats de spectrométrie Mössbauer ne suffit évidemment pas. La formule de E.O. Fisher (Prix Nobel de Chimie 1973), "une seule méthode n'est pas une méthode" s'applique évidemment à notre problème et d'autres techniques se sont révélées nécessaires pour étudier la morphologie de l'aggloméré, en particulier la microscopie, l'analyse par microsonde, les mesures de porosité. Ces observations, complétées par l'étude des spectres de la wüstite obtenue lors de la réduction de l'aggloméré par l'hydrogène en lit fixe, nous ont permis de proposer un modèle de réduction fondé sur le contrôle de la réduction par les transferts gazeux dans la gangue. Ces transferts s'effectuent par diffusion activée. La vitesse de réduction de l'aggloméré lorrain n'est pas limitée par la réaction chimique au niveau

des cristaux d'oxyde. Les transferts gazeux dépendent de la perméabilité de la gangue et des concentrations d'équilibre entre les oxydes de l'aggloméré, les oxydes intermédiaires en particulier, la wüstite et le fer. Les éléments en substitution modifient de façon substantielle les concentrations d'équilibre.

Les ferrites de calcium ne se réduisent que pour des concentrations en gaz réducteur élevées. Leur effet bénéfique, observé expérimentalement sur la réductibilité de l'aggloméré lorrain, ne peut être qu'indirect, par exemple : amélioration des propriétés mécaniques de l'aggloméré, de la perméabilité de la gangue, élaboration de l'aggloméré qui s'effectue à température plus basse ce qui diminue la quantité d'éléments en substitution dans la magnétite.

Le fer contenu dans la gangue est particulièrement difficile à réduire. Au cours de la réduction indirecte il passe de l'état 3^+ à l'état 2^+ . Il ne se transforme pas en fer métal.

Notre modèle permet de simuler la réduction d'un grain d'aggloméré. La cinétique de réduction déduite de l'exploitation numérique du modèle sur ordinateur est en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer. Ce traitement numérique peut être étendu au cas du fonctionnement à contre-courant.

En suivant, par spectrométrie, la réduction de l'aggloméré lorrain dans un four à contre-courant fonctionnant avec un début représentatif des conditions réelles, nous avons constaté la coexistence de fer, de wüstite et de magnétite en quantité appréciable. Ceci démontre le rôle joué par la cinétique de réduction sur la position de la droite opératoire.

Nos résultats balisent le chemin à suivre pour améliorer l'aggloméré lorrain : diminuer la quantité d'éléments en substitution dans la magnétite, augmenter la perméabilité de la gangue.

En outre, la spectrométrie Mössbauer se présente dès maintenant comme un moyen de contrôler la qualité de l'aggloméré : l'exploitation

des spectres est relativement simple ; l'automatisation est tout à fait possible ; la méthode peut s'appliquer à n'importe quel type d'aggloméré.

ANNEXE I

EVIDENCE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE D'UNE MISE EN ORDRE DES DEFAUTS DE NON STOECHIMETRIE DANS LE PROTOXYDE DE FER TREMPE.

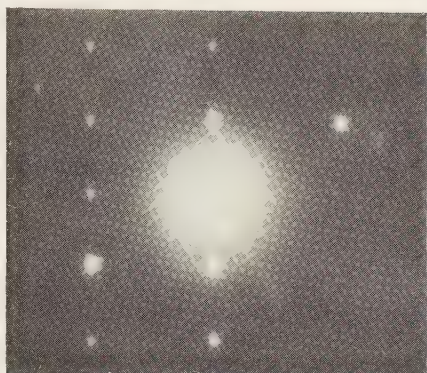
(MM. C. LE CORRE, F. JEANNOT, J.P. MORNIROLI et J.M. GENIN)
C.R. Acad. Sc Paris t276 série C-1335 (1973)

Le protoxyde de fer existe sous forme stable au-dessus de 570°C, dans un domaine de composition très étendu (1)) (4). La non-stoechiométrie provient de lacunes de fer dans les sites octaédriques que forme le sous-réseau de l'oxygène. La structure des produits trempés a été très étudiée et différents modèles ont été proposés. Ainsi Roth (5) admet des agrégats de lacunes et ions Fe^{3+} qui préfigurent la magnétite et Koch (6) un arrangement de défauts répartis selon une maille cubique simple dont le paramètre vaut trois fois celui de la maille initiale. Fender (7) et Evrard (8) proposent un ordre à plus grande distance avec des mailles dont le paramètre vaut respectivement cinq et sept fois celui de FeO .

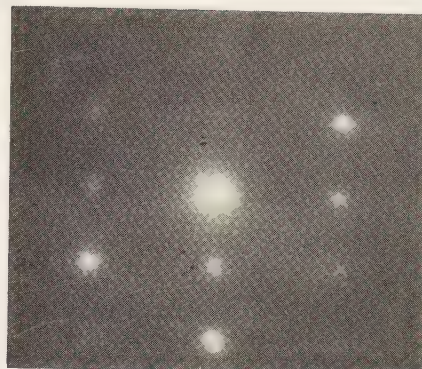
Toutes ces études ont été effectuées par diffraction des rayons X ou des neutrons. Nous utilisons ici la sensibilité supérieure de la diffraction électronique pour déterminer l'ordre éventuel des défauts. De tels clichés ont été publiés (9) mais sans indiçage.

Le protoxyde de fer est préparé par réduction d'hématite dans une atmosphère contrôlée $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 900°C selon le procédé habituel (3), (4), mais le produit est soumis à une trempe rapide dans un courant d'hélium. La qualité de la trempe est contrôlée en vérifiant l'absence de magnétite par mesure du moment magnétique, diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer. Nous avons étudié cinq compositions dont l'analyse chimique suit : $\text{Fe}_{0,935}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,925}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,913}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,902}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,890}\text{O}$. Les poudres sont finement broyées sous acétone pour éviter tout échauffement. Après broyage, aucune modification n'intervient sur le cliché de diffraction des rayons X. Les clichés de microdiffraction électronique sont effectués à l'aide d'un microscope "Philips EM 300" équipé d'une platine goniométrique. Seuls les bords des grains

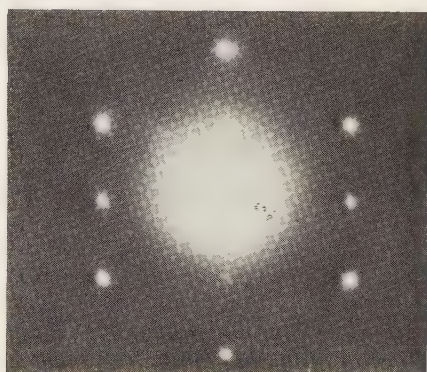
PLANCHE I



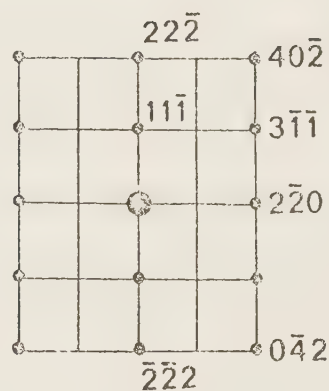
(a) $\text{Fe}_{0.890}\text{O}$



(b) $\text{Fe}_{0.902}\text{O}$

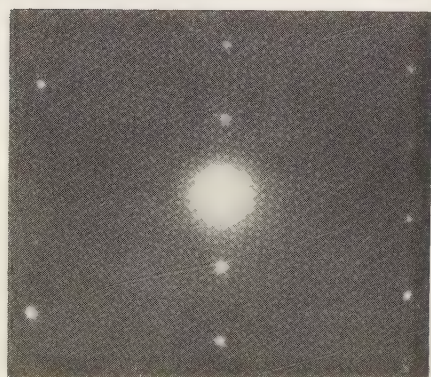


(c) $\text{Fe}_{0.935}\text{O}$

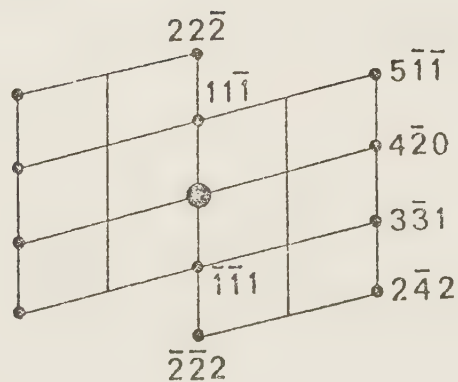


(d)

Zone $[112]$



(e) $\text{Fe}_{0.890}\text{O}$



(f)

Zone $[123]$



diffraquent. Nous avons effectué de nombreuses coupes dont [110], [111], [112], [123], [114], [125] sur plusieurs grains pour les différentes compositions. Nous retrouvons les taches du réseau cubique à faces centrées de la structure de type NaCl du protoxyde de fer. Nous présentons planche I quelques coupes : la zone [112] relative à trois compositions différentes et la zone [123] relative à la plus forte concentration en défauts, $\text{Fe}_{0,890}\text{O}$. Nous remarquons une variation légère du paramètre en fonction de la teneur en défauts. En plus des taches citées, spécifiques de la structure de FeO , nous pouvons indiquer l'ensemble des taches observées selon un réseau cubique à faces centrées dont le paramètre de la maille est double de celui de la maille de FeO . Les indices des figures de la planche I sont donnés en fonction de cette maille. Les taches de surstructure que l'on observe sont dues à l'arrangement des défauts structuraux qui proviennent de la non-stoechiométrie. Elles sont d'autant plus intenses que l'écart à la stoechiométrie est plus marqué (pl. I, fig. a, b, c). Il est possible de vérifier que ces taches ne proviennent pas d'une fine couche de magnétite due à une légère oxydation de FeO . Son groupe d'espace F_{d3m} interdit les taches (222), (200), (420) ... Or, on observe de telles taches, qui alors ne pourraient provenir que d'une double diffraction. Leur intensité serait moindre que celle des taches fondamentales qui leur ont donné naissance. On observe le contraire. De toutes façons, la précision obtenue sur le paramètre par le microscope électronique ($0,05 \text{ \AA}$) est bien suffisante pour écarter l'hypothèse de la magnétite.

Cette étude a montré que les défauts de non-stoechiométrie dans le protoxyde de fer trempé sont ordonnées selon une maille cubique à faces centrées de paramètre double de celui de FeO . Elle n'a été possible que par l'utilisation de la diffraction électronique, jointe à une trempe à l'hélium suffisamment rapide pour éviter les stades de préprécipitation décrits par J. Manenc (10).

- | | |
|--|--|
| 1 G. CHAUDRON | <i>C.R. Ac. Sc.</i> 172, (1921) 152 |
| 2 J. BENARD | <i>Ann. Chim.</i> 12, (1939) 5 |
| 3 E. COLLONGUES | <i>Thèse, Paris</i> (1964) |
| 4 F. MARION | <i>La Doc. Métal.</i> 87, (1955) 136 |
| 5 W.L. ROTH | <i>Acta. Cryst.</i> 13, (1960) 140 |
| 6 F. KOCH et J.B. COHEN | <i>Acta. Cryst. B</i> 25, (1969) 275 |
| 7 B.E.F. FENDER et F.D. RILEY | <i>J. Phys. Chem. Soc.</i> 30 (1969) 793 |
| 8 O. EVRARD | <i>Rev. Chim. Min.</i> 8 (1971) 63 |
| 9 I. HERAI, B. THOMAS, J. MANENC
et J. BENARD | <i>C.R. Ac. Sc.</i> 258 (1964) 4258 |
| 10 J. MANENC | <i>Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.</i> 51 (1968) 594 |



TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

CHAPITRE I PROCEDES ET TECHNIQUES D'ETUDE

I	- <u>Notions de spectrométrie Mössbauer et conditions d'emploi</u>	3
	1.2 - Structure des niveaux et paramètres hyperfins	4
	1.2.1 - Interactions électrostatiques ; déplacement isomérique ; effet quadrupolaire	4
	1.2.1.1 <i>Le déplacement isomérique</i> ...	5
	1.2.1.2 <i>L'effet quadrupolaire</i>	6
	1.1.2 - Interactions magnétiques - champ interne	7
	1.3 - Le spectromètre Mössbauer	10
	1.3.1 - Principe du dispositif expérimental ..	10
	1.3.2 - Description du spectromètre utilisé ..	11
	1.3.3 - Mode opératoire et exploitation des résultats	12
II	- <u>Spectres Mössbauer des principaux constituants de l'aggloméré</u>	13
	2.1 - Fer α	14
	2.2 - Cémentite	14
	2.3 - Hématite	15
	2.4 - Magnétite	16
	2.5 - Wüstite	17
III	- <u>La spectrométrie Mössbauer et l'analyse des mélanges</u>	23
IV	- <u>Autres techniques</u>	24

4.1 - Diffraction des rayons X	25
4.2 - Microscopie optique	26
4.3 - Analyse par microsonde électronique	26
V - <u>L'aggloméré</u>	27
5.1 - Origine et préparation des échantillons	27
5.2 - Composition des échantillons	28
<u>Bibliographie</u> du chapitre I	30

PREMIERE PARTIE

<u>CHAPITRE II</u>	<u>DOSAGE DES PHASES PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER</u>	
I - <u>Identification des phases</u>		33
1.1 - Hématite		36
1.2 - Magnétite		36
1.3 - Silico-ferrites de calcium		38
1.4 - Gangue		42
II <u>Résultats quantitatifs</u>		45
III <u>Comparaisons des résultats obtenus avec ceux de l'analyse chimique</u>		48
IV <u>Conclusion et applications industrielles</u>		49
<u>Bibliographie</u> du chapitre II		51
<u>CHAPITRE III</u>	<u>PARAMETRES MORPHOLOGIQUES</u>	
I <u>Répartition des phases</u>		52
1.1 - Connexité de la gangue		52
1.2 - Cellules à cristallisation uniforme		53
II <u>Porosité</u>		54
1.1 - Macroporosité		55
1.2 - Microporosité		60
<u>Bibliographie</u> du chapitre III		62

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE IV REDUCTION EN LIT FIXE

I	- <u>Préparation des échantillons</u>	66
	1.1 - Appareillage	66
	1.2 - Choix du débit de gaz	68
	1.3 - Mode opératoire	69
II	- <u>Réduction des phases de l'aggloméré</u>	69
	2.1 - Magnétite	70
	2.2 - Hématite	70
	2.3 - Silicoferrite de calcium	70
	2.4 - Gangue	71
	2.5 - Wüstite	73
	2.6 - Fer métal	75
	2.7 - Comparaison avec l'analyse chimique	75
III	- <u>Processus de réduction</u>	76
	3.1 - $T = 950^{\circ}\text{C}$	77
IV	- <u>Conclusion</u>	78
	<u>Bibliographie</u> du chapitre IV	79

CHAPITRE V MODELE DE REDUCTION

I	- <u>Bases d'un modèle de réduction de l'aggloméré lor-</u> <u>rain</u>	81
	1.1 - Réduction d'un grain de magnétite dense	81
	1.2 - Réduction des oxydes noyés dans la gangue ...	82
II	- <u>Réduction d'une cellule</u>	83
III	- <u>Principe du calcul sur ordinateur</u>	86
IV	- <u>Résultats</u>	89
V	- <u>Résultats obtenus dans l'hypothèse du régime perma-</u> <u>nent</u>	90
	5.1 - Résolution de l'équation simplifiée	90
	5.2 - Formule d'approximation	92
VI	- <u>Interprétation des résultats relatifs à la réduction</u> <u>d'une cellule</u>	93

6.1 - Perméabilité de la gangue	93
6.2 - Concentration d'équilibre des oxydes. Influence des éléments en substitution	94
6.2.1 - Equilibre magnétite-wüstite	94
6.2.2 - Equilibre wüstite-fer	95
6.2.3 - Influence des ferrites de calcium	96
VII - <u>Extension du modèle au grain d'aggloméré</u>	96
7.1 - Bases du modèle	97
7.2 - Calcul	97
VIII <u>Conclusions</u>	98
<u>Bibliographie du chapitre V</u>	99

CHAPITRE VI REDUCTION A CONTRE-COURANT

I - <u>Notions sur le fonctionnement du haut-fourneau</u>	100
II - <u>Conditions expérimentales</u>	104
III - <u>Résultats expérimentaux</u>	106
IV - <u>Interprétation</u>	107
IV.1 - Consommation spécifique 4,15 moles/atome gr. de fer (série G)	111
IV.2 - Consommation spécifique 2,5 moles/atome gr. de fer (série F)	112
V - <u>Bases de l'interprétation mathématique de la réduction à contre-courant</u>	113
VI - <u>Caractères spécifiques de la réduction de l'aggloméré lorrain</u>	114
<u>Bibliographie du chapitre VI</u>	116

CONCLUSIONS

<u>ANNEXE I</u>	<u>EVIDENCE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE D'UNE MISE EN ORDRE DES DEFAUTS DE NON STOECHIOMETRIE DANS LE PROTOXYDE DE FER TREMPE</u>
-----------------	--

NOM DE L'ETUDIANT : LE CORRE Christian

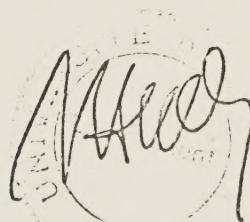
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 11 Decembre 1978

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Helluy', is written over a circular official stamp. The stamp contains some illegible text, possibly 'UNIVERSITE DE NANCY I'.

J.R. HELLUY

